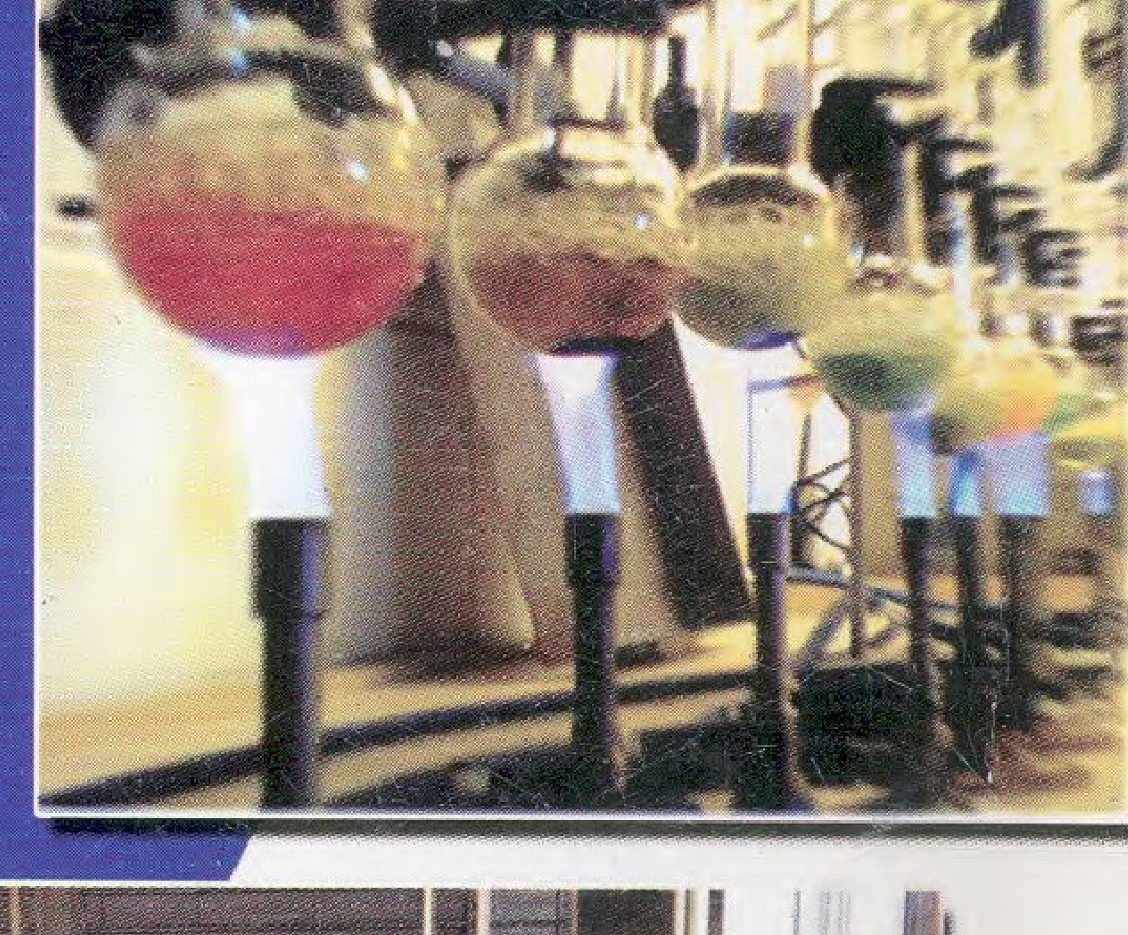
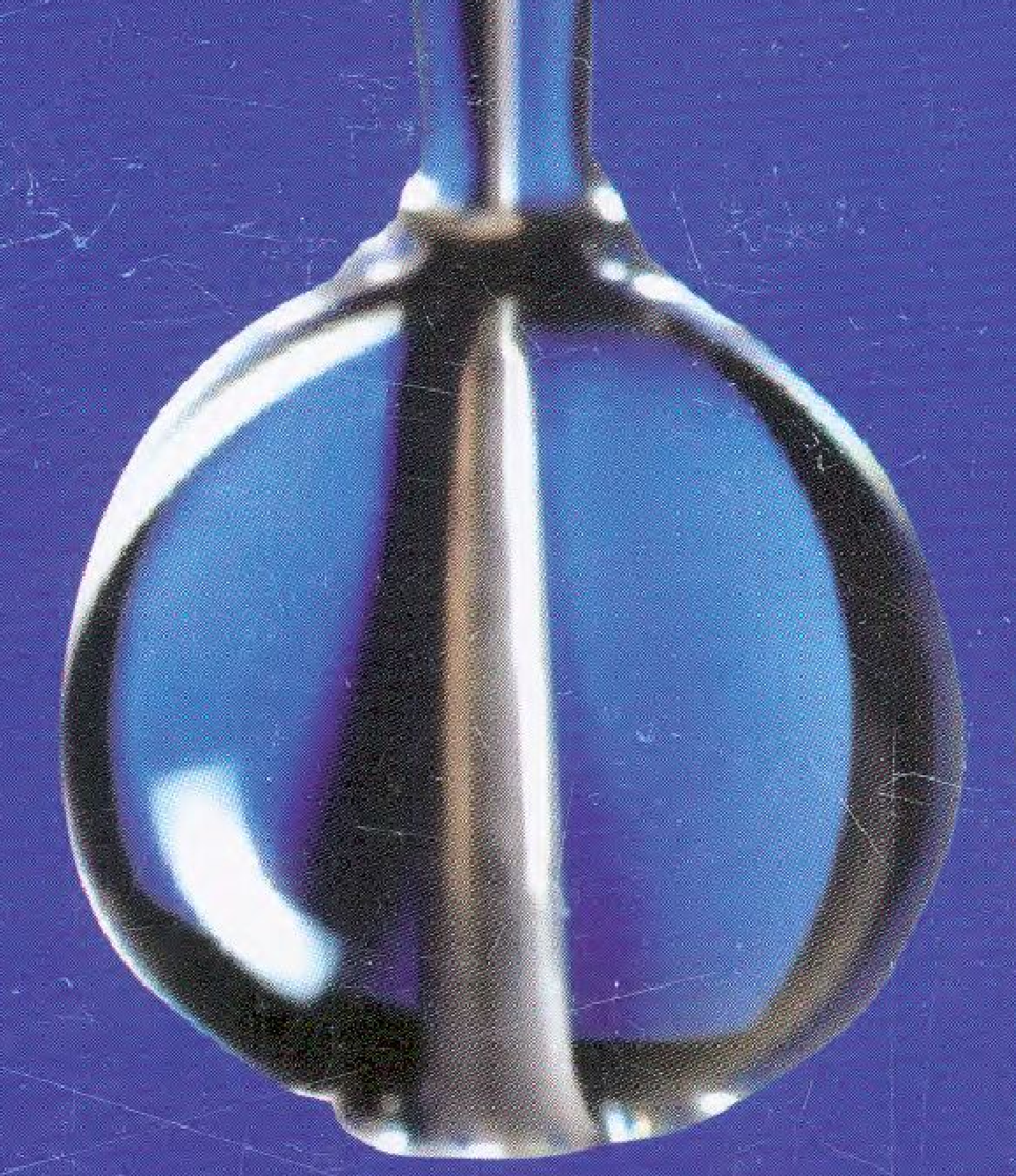
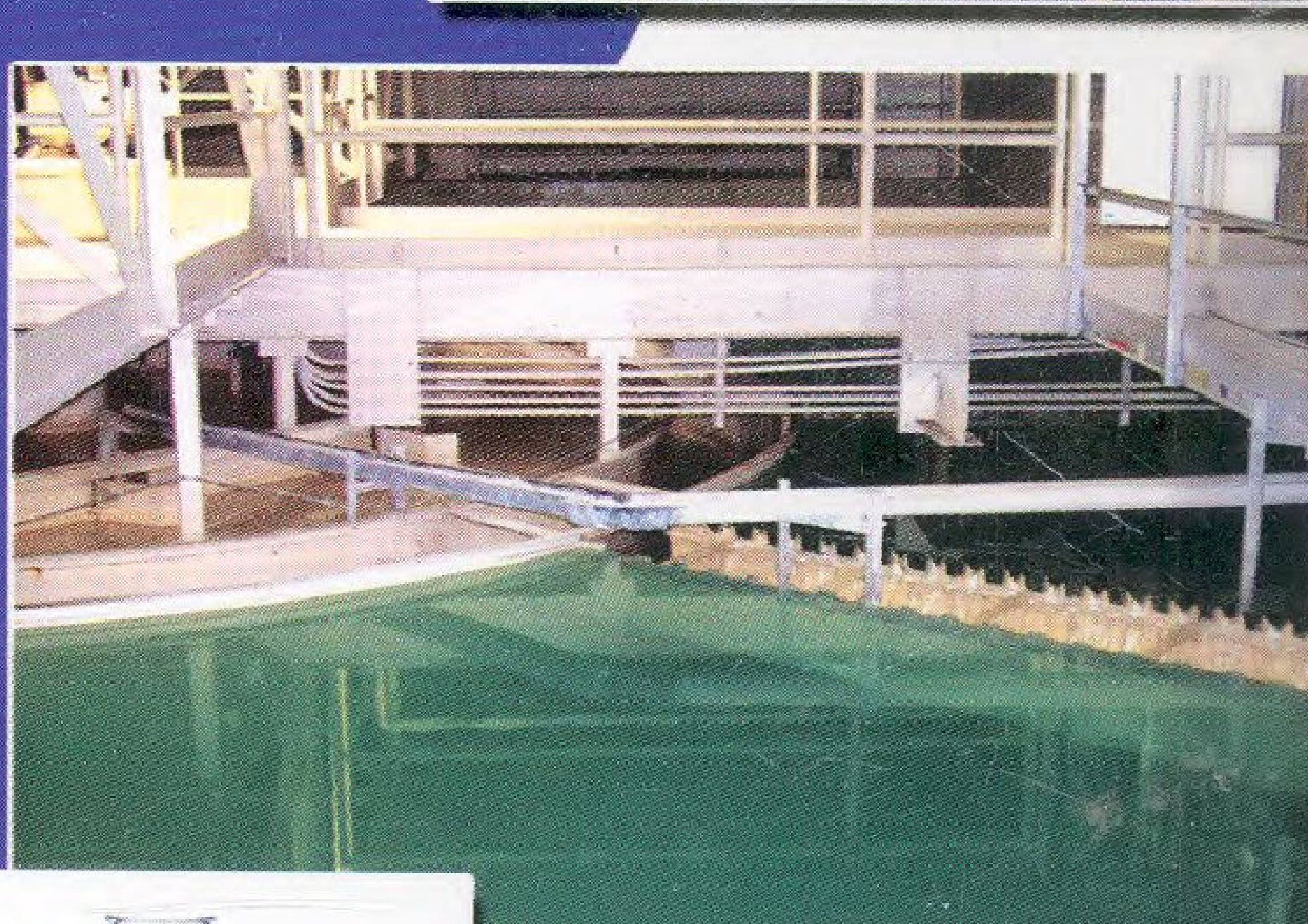


التحاليل المعملية للمياه ومعالجتها

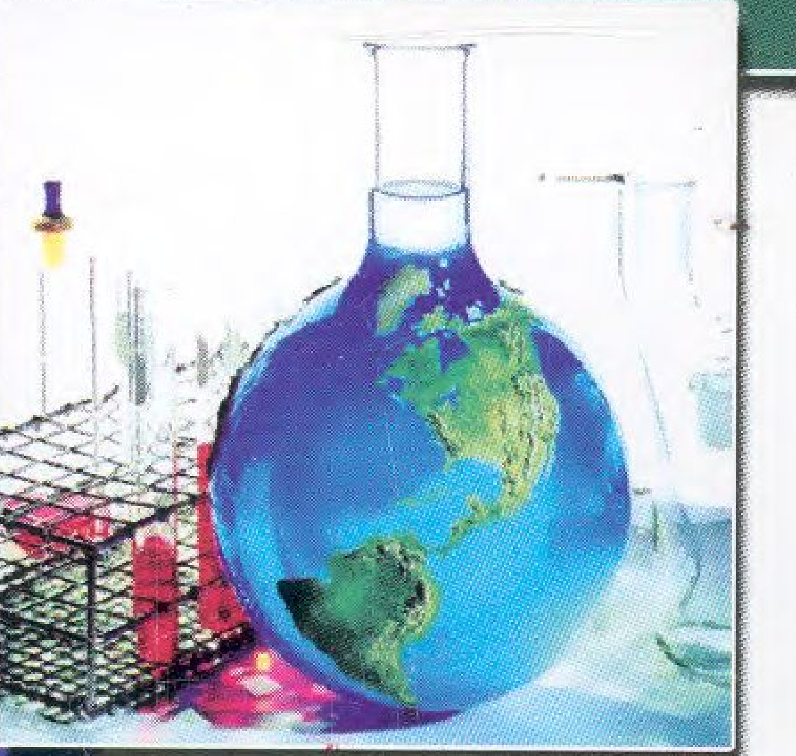






مهندس استشارى

محمد أحمد السيد خليل



SBH

التحاليل المعملية

للمياه

ومعالجتها

مهندس استشاري

محمد أحمد السيد خليل

الكتـــــاب	:	**التحليل المعملية للمياه ومعالجتها**
المؤلـــــف	:	م. محمد أحمد خليل
الناشـــــر	:	دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع – القاهرة
المـقـــاس	:	١٧ X ٢٤
عدد الصفحات	:	١٤٨
الطبعـــــة	:	الأولى
رقـم الإيـداع	:	٢٠٠٨/٥٤٨٨
ردمــــك	:	٩٧٧ ٢٨٧ ٨٠١ ١

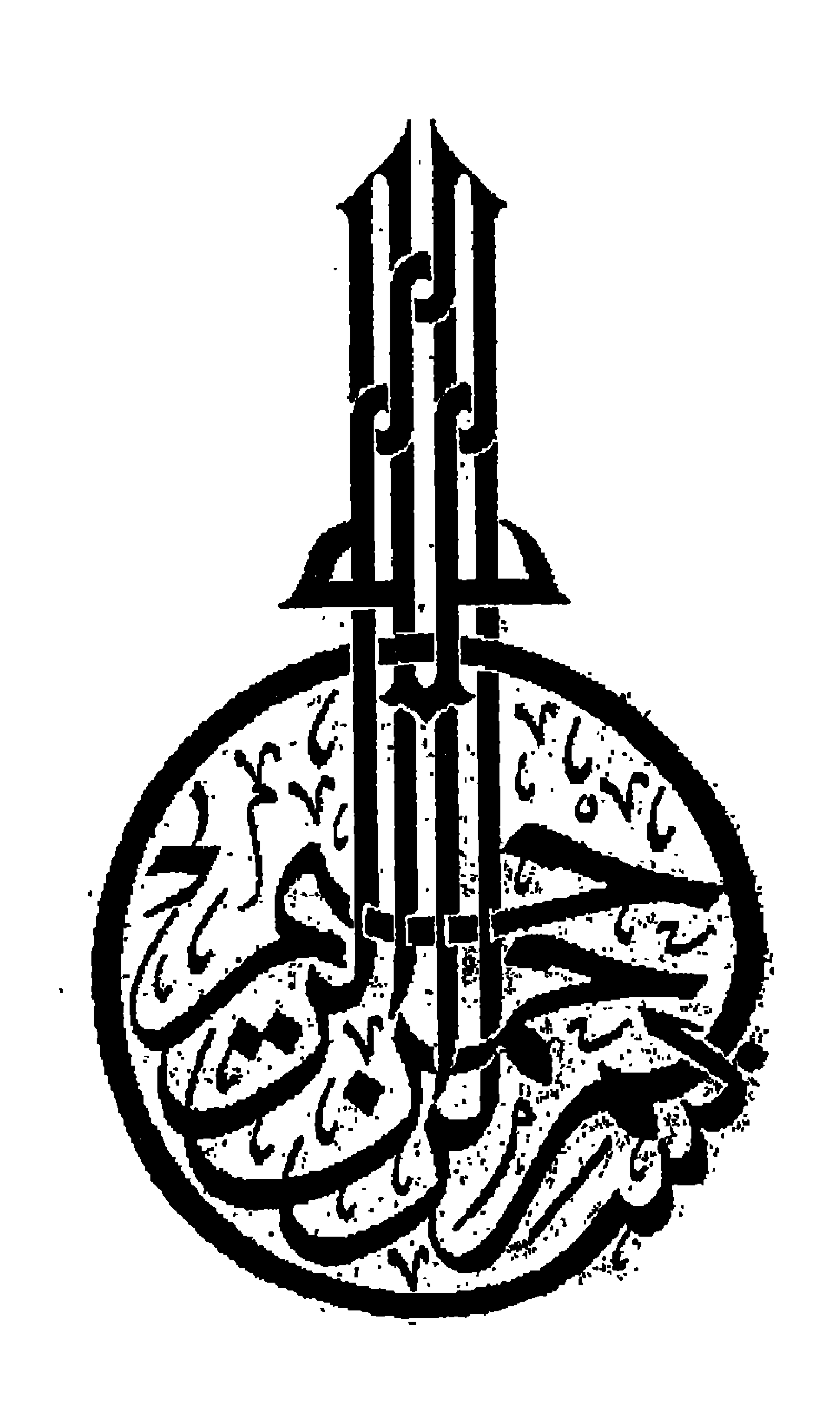
دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع

٥٠ شارع الشيخ ريحان – عابدين – القاهرة

☎ ٢٧٩٥٤٢٢٩

لمزيد من المعلومات يرجي زيارة موقعنا على الإنترنت

www.she-egypt.com
e-mail : sbh@link.net



مقدمة الكتاب ومحتواه

لقد تم إعداد هذا الإصدار لتناول موضوع التحاليل المعملية للمياه ومعالجتها بشكل موجز يمكن للقارئ الإلمام بالمضمون العلمي والتقني للموضوعات المطروحة بشكل ميسر.

ولقد تم تناول هذه الموضوعات في تسعة فصول حيث تم تناول مصادر المياه واستخداماتها وتحاليلها المعملية في الفصل الأول وفي الفصل الثاني تم تناول موضوع قلوية الماء أما الفصل الثالث فقد خصص للمواد المذابة في الماء والفصول من الرابع إلى السادس فقد تناولت مياه التغذية للغلايات وتآكل الغلاية وتقنيات إزالة العسر أما التبادل القاعدي أو عمليات الزيوليت فقد خصص لها الفصل السابع ومعالجة المياه للشرب والاستخدام المنزلي في الفصل الثامن والفصل التاسع والأخير خصص لإعذاب المياه الخمضاء والمياه المالحة.

وعسى أن يحقق هذا الإصدار الفائدة للعاملين في مجال استخدامات المياه في الصناعة وفي إنتاج البخار لتوليد الطاقة الكهربية وفي الشرب والاستخدام المنزلي.

والله الموفق.

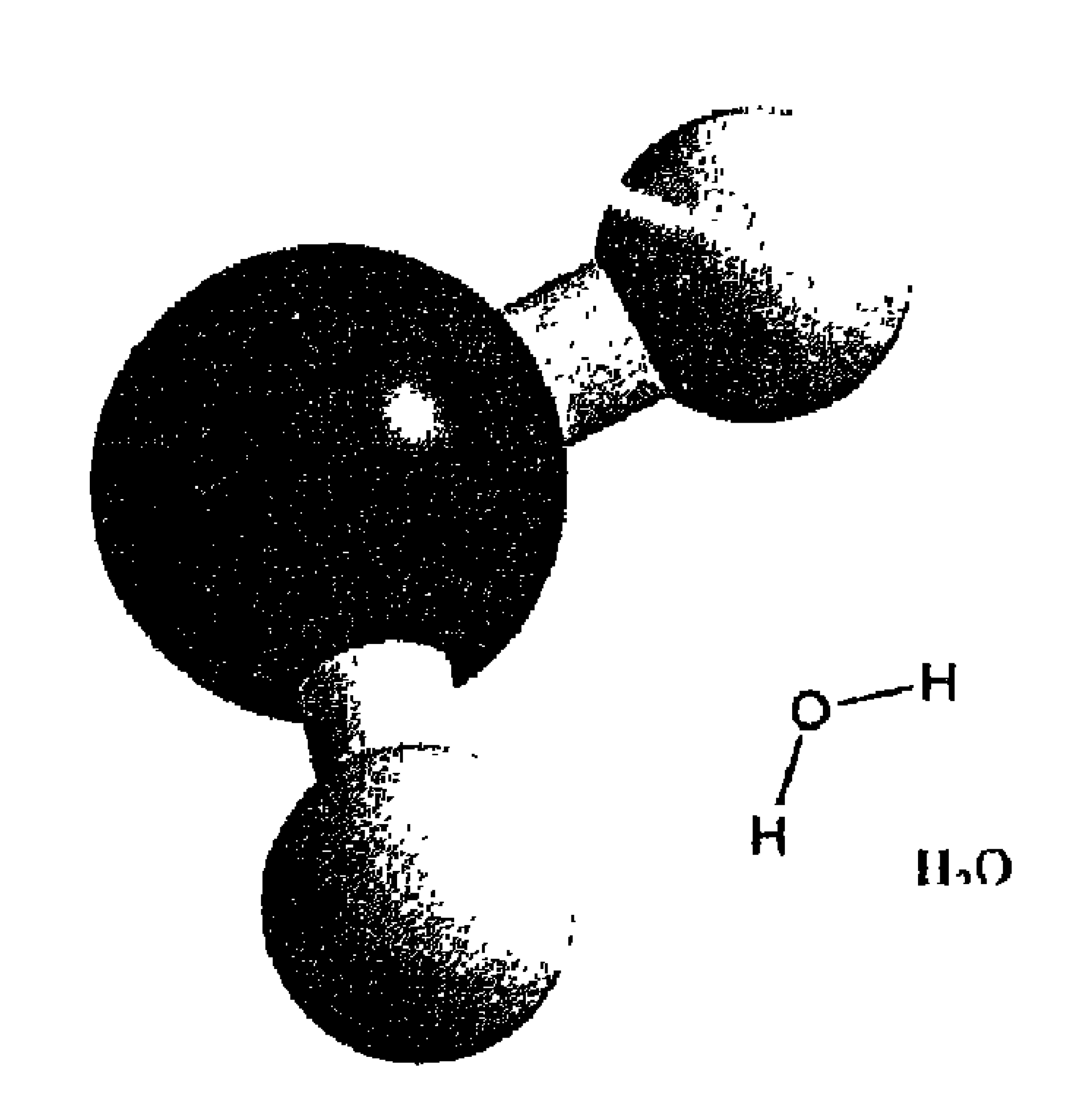
المؤلف

مهندس استشاري

محمد أحمد السيد خليل

١

مصادر المياه واستخداماتها وتحاليلها المعملية



١ـ١ مقدمة

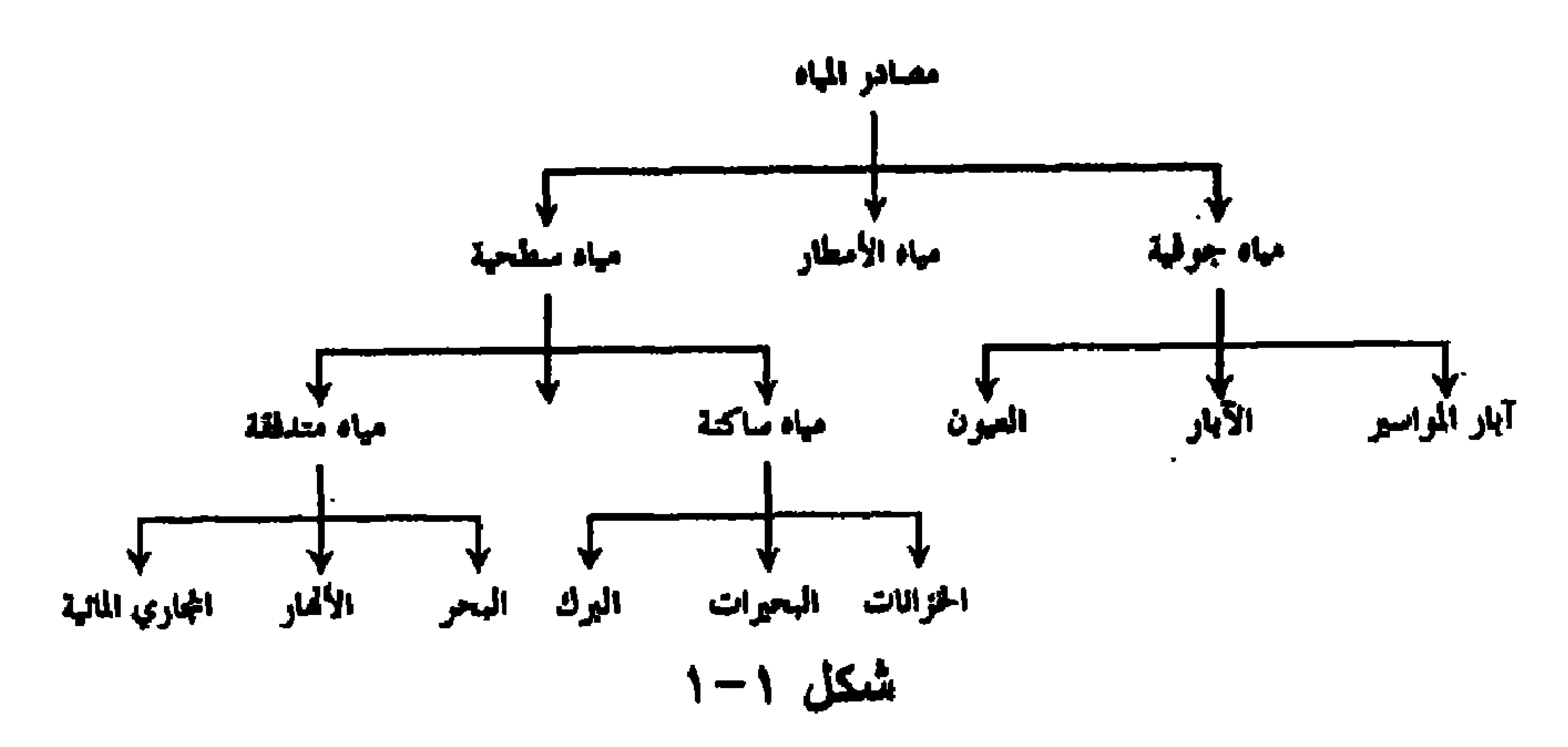
إن كوكب الأرض غني بموارده المائية، والتي تشكل 75٪ من سطح الكرة الأرضية. والماء أساسي لحياة الإنسان والحيوان والنبات وكل الكائنات الحية ولكنه يستخدم بكميات كبيرة في الصناعة. من بين المياه التي يستهلكها الإنسان فإنه يستخدم 50٪ منه للأنشطة الصناعية والمستخدم لأغراض الشرب هو جزء صغير ذلك رغم أن الماء يشكل حوالي 70٪ من وزن جسم الإنسان.

معظم المياه المتاحة توجد في البحار والمحيطات (97.2٪). التركيز العالي للأملاح يجعل هذه المياه غير مناسبة للاستخدامات الآدمية أو الزراعية أو لكثير من الاحتياجات الصناعية. ولكن تستخدم مياه البحار في التبريد الحراري لمحطات الطاقة. لذلك فإنه يبقى فقط 2.98٪ من المياه العذبة حيث كمية كبيرة منها توجد في شكل مرتفعات الأقطاب الجليدية، والتي قد تظل كذلك لآلاف السنين. كذلك يوجد جزء صغير في التشققات الصخرية على أعماق تصل إلى 800 متر تحت سطح الأرض حيث تكلفة ضخها تكون مرتفعة. محصلة هذا فإن المتاح استخدامه بواسطة الإنسان هو 0.3٪ فقط من الموارد المائية على كوكب الأرض.

نظراً لزيادة الطلب على الماء لمختلف الاستخدامات ومع زيادة مصادر وأسباب التلوث بما يتطلب الاهتمام بالتعامل مع الاحتياجات المائية كماً ونوعاً.

٢ـ١ مصادر المياه

المصادر المختلفة للمياه والمتاحة للاستخدام هي كالآتي:



شكل ١-١

١-٢-١ المياه السطحية

المياه السطحية هي تلك المصادر حيث تتدفق المياه على سطح الأرض وتكون متاحة للاستخدام المباشر. المصادر المهمة للمياه السطحية هي:

١- المياه المتدفقة

- وهذه تشمل المجاري السطحية والأنهار. قنوات المجاري الصغيرة تغذي الأنهار والبحيرات بمياهها. مياه تلك القنوات غير مناسبة للإمداد بالمياه وذلك لقلة المياه المتاحة بالإضافة إلى جفافها أحياناً.
- الأنهار هي أهم المصادر للإمداد بالمياه. مياه الأمطار لها مكونات ثابتة إلى حد ما. ولكنها عموماً تكون حامضية قليلاً بسبب وجود ثاني أكسيد الكربون المذاب والأحماض العضوية الضعيفة. كذلك فإن صرف مياه الصرف الصحي في الأنهار من أسباب تلوث المياه. كذلك تحتوي مياه الأنهار على مواد عالقة من الرمال والطفل الرملي والبكتريا والأملاح المعدنية المذابة. مياه الأنهار تحتاج إلى المعالجة الجيدة قبل استخدامها.
- مياه البحر: مياه البحر نظراً لملوحتها العالية وتلوثها فإنها تستخدم في التبريد فقط.

٢- المياه الساكنة

- الخزانات: في حالة بناء سد حاجز على مجرى النهر فإنه تتكون بحيرة صناعية أو خزان. المياه المحتجزة يمكن استخدامها بسهولة لمختلف الأغراض بعد معالجتها طبقاً لاستخداماتها المستقبلية. نوعية هذه المياه هي مثل نوعية مياه النهر.
- البرك: مياه البرك تحتوي على ملوثات عضوية بسبب تحلل المخلفات النباتية والحيوانية. المياه من هذا المصدر تختلف من مكان إلى آخر.

١-٢-٢ المياه الجوفية

المياه المخزنة في الخزان الجوفي خلال تسرب المياه السطحية ومياه الأمطار ...إلخ تعرف بـ"المياه الجوفية". هذه المياه تكون نقية إلى حد كبير ذلك بسبب الترشيح الطبيعي أثناء

حركتها السفلية خلال مسام التربة. هذا بالإضافة إلى أن هذه المياه تكون خالية من التلوث البيولوجي وخاصة على أعماق أكثر من 40 متراً تحت سطح الأرض. وقد تكون المياه الجوفية ملوثة بأملاح الحديد والمنجنيز أو بالأملاح المذابة ذات التركيزات العالية أو بزيادة عسر المياه عن المعايير المقررة للاستخدام في أغراض الشرب والاستخدام المنزلي. كما قد تحتوي على الغازات المذابة. وفي مثل هذه الحالات يلزم معالجة المياه لتناسب الغرض من استخدامها.

١ـ العيون

أحياناً تتدفق المياه الجوفية نحو السطح في شكل عيون. تختلف مكونات مياه العيون ودرجة حرارتها طبقاً لطبيعة ومكونات التربة الحاملة للمياه وكذلك لعمق الخزان الجوفي.

٢ـ الآبار

آبار المياه يمكن أن تكون في شكل آبار سطحية والتي يتم إنشاؤها بعملية تسمى "التغويص" أو في شكل آبار المواسير حيث في هذه الحالة يتم سحب المياه من الخزان الجوفي بالضخ. آبار المواسير تعتبر طريقة جيدة للحصول على مياه ذات نوعية مقبولة في معظم الحالات حيث يمكن استخدامها في ري الأراضي الزراعية وكذلك في أغراض الشرب والاستخدام المنزلي بعد معالجتها إذا تطلبت نوعيتها ذلك.

يمكن أن نصل إلى حقيقة أن المياه السطحية والمياه الجوفية كليهما مصدر جيد للمياه للاستخدامات المختلفة.

١ـ٣ الملوثات في المياه

مياه المصدر يمكن أن تحتوي على عدد من الملوثات التي تصل إليها من:

- التربة الملاصقة مثل حبيبات التربة، الرمال، المواد المعدنية والقمامة ...إلخ.
- مخلفات الصرف الصحي والصرف الصناعي مثل المخلفات الكيماوية، والقمامة ...إلخ.
- تحلل المواد النباتية والحيوانية.

- نمو وتكاثر البكتريا والطحالب والفيروسات ...إلخ.
- من غاز ثاني أكسيد الكربون الموجود في الهواء الجوي.

١-٣-١ أنواع الملوثات

يمكن تقسيم الملوثات في الماء إلى الأنواع الآتية:

جدول ١-١

الملوثات	
ملوثات مذابة	مثل أملاح الكلوريدات والكبريتات والبيكربونات للكالسيوم والمغنسيوم والحديد والمنجنيز والصوديوم والبوتاسيوم. غازات مذابة مثل ثاني أكسيد الكربون، وكبريتيد الهيدروجين في بعض أنواع المياه الجوفية، وكذلك النيتروجين والأمونيا. والأكسجين الذاب لا يعتبر من الملوثات نظراً لكونه أساسي لإعطاء الماء المذاق المناسب
الملوثات العالقة	من المواد الغير عضوية مثل مواد التربة والرمال من المواد العضوية النباتية والحيوانية.
ملوثات غروية	مثل حبيبات التربة والرمال الناعمة، مخلفات المواد العضوية والمواد القلوية ومخلفات الصرف.
كائنات حية دقيقة	البكتريا، الطحالب، الفطريات، الفيروسات

١-٣-٢ تأثير الملوثات

الأنواع المختلفة من الملوثات الموجودة في الماء هي المسببة لنوعية المياه. حيث اللون يكون بسبب تحلل الكائنات المائية وكيماويات معينة، كذلك فإن المواد العالقة تسبب العكارة، الأملاح المذابة تسبب العسر، الكميات الزائدة من الأملاح المذابة والغازات المذابة تجعل المياه عدوانية مسببة لتآكل وتلف المواد المعدنية. الملوثات البكتريولوجية بسبب وجود البكتريا الحاملة للأمراض تجعل المياه غير مناسبة للشرب أو الاستخدام المنزلي.

لذلك، فإن المياه من أي مصدر يجب معالجتها قبل الاستخدام. المعالجة التي تتم للمياه تتوقف على استخدامها. فمثلاً، في حالة الاستخدام لأغراض الشرب فإن المعالجة

يجب أن تشمل إزالة العكارة واللون والغازات المذابة والكائنات الحية الدقيقة المرضة، بينما المياه التي تستخدم في تغذية الغلايات تحتاج إلى إزالة الأملاح المذابة؛ كذلك فإن لكل نوع من الصناعات مواصفات خاصة للمياه المستخدمة بما يتطلب إجراء المعالجة الخاصة طبقاً لمتطلبات الصناعة. فمثلاً المياه المستخدمة في الصناعات الدوائية تتطلب الإزالة الكاملة للأملاح المذابة والمواد العضوية المذابة Pyrogen بحيث تكون عالية النقاء.

٤-١ المياه المستخدمة في الصناعة

الجدول (١-٢) يوضح مواصفات المياه المستخدمة في بعض الصناعات.

جدول ١-٢

م	الاستخدام	مواصفات المياه	ملاحظات
١-	مياه تغذية الغلايات	خالية من العسر، يجب أن تحتوي على اقل كمية من النترات والمادة العضوية.	المياه العسر تكون ترسيبات وقشور على جدران الغلاية وهذه تقلل من كفاءة الغلاية.
		أقل كمية من المواد الصلبة المذابة.	عند الترسيب بسبب التركيزات العالية يمكن أن يسبب ذلك انسداد للمواسير.
		والخلو من القلويات.	القلوية يمكن أن تسبب القصافة القلوية.
٢-	نظم التبريد	يجب أن لا تساعد على نمو العفن والطحالب.	فنية الرش لنظم التبريد أو طلمبات التدوير يحدث لها انسداد بالعفن والطحالب.
		يجب أن تحتوي على أقل كمية من الغازات المذابة	الغازات المذابة يمكن أن تعجل التآكل.
٣-	المقطرات الكحولية	يجب أن تكون عالية النقاء، خالية من البكتريا المرضة.	يجب أن تتطابق مع معايير مياه الشرب.
		يجب أن تكون غير قلوية.	القلوية تعادل أحماض الفاكهة وتغير المذاق.
٤-	صناعات الحلوى والألبان والصناعات المتعلقة بهما	يجب أن تكون خالية من البكتريا ولا لون لها ولا مذاق.	

م	الاستخدام	مواصفات المياه	ملاحظات
٥-	غسيل ونظافة الملابس	يجب أن تكون المياه يسر ما أمكن ذلك وخالية من أملاح الحديد والمنجنيز	المياه العسر تستهلك كم كبير من الصابون ومن المنظفات.
٦-	مصانع الورق	خالية من العسر والقلوية. خالية من السيليكا SiO_2.	العسر المنتج للأيونات التي يمكن أن تتفاعل مع الكيماويات المستخدمة كما أن SiO_2 يمكن أن يحدث تشققات في الورق.
		خالية من الجير والمجنزيا.	الجير والمجنزيا يمكن أن يعملا على تحلل راتنج الصابون.
٧-	الصناعات النسيجية	خالية من المواد المسببة للعسر. خالية من أملاح الحديد والمنجنيز.	المياه العسر ترسب الصبغات القاعدية وتقلل من إذابة الصبغات الحامضية.
٨-	صناعة السكر	خالية من البكتريا المرضة، ومطابقة لمعايير مياه الشرب	
		خالية من الكبريتات ومن النترات ومن الكربونات.	في وجود تلك الآن أيونات فإن عملية التبلر تكون صعبة كما أن السكر المنتج يكون حاملاً للماء.
		خالية من الكائنات الدقيقة	الكائنات الدقيقة يمكن أن تحلل السكر جزئياً.
٩-	الصناعات الدوائية	عالية النقاء، خالية من البكتريا وأي كائنات حية صغيرة، خالية من الأملاح الذائبة ومن أي مكونات عضوية (مثل البيروجين).	الأملاح الموجودة في الماء يمكن أن تتفاعل مع الكيماويات مكونة مركبات غير مرغوب فيها.

١-٥ التحاليل العملية للمياه

تحاليل المياه تشمل تعيين المكونات المختلفة في الماء لتأكيد مناسبتها لاستخدام معين، وكذلك لتعيين عمليات المعالجة المطلوبة.

عادة يتم تعيين الخواص التالية:

- العسر.
- القلوية.
- الأكسجين المذاب (BOD، COD).
- ثاني أكسيد الكربون المذاب.
- الكلور الحر.
- الكلوريدات.
- السيليكا.
- الأملاح الكلية المذابة.

كل من هذه الخواص ستتم مناقشتها.

١-٥-١ عسر الماء Hardness of Water

العسر هو من أهم خواص المياه. وهذه الخاصية تشكل صعوبة في عمليات الغسيل بالصابون. المياه التي لا تكون رغوة مع الصابون تسمى "المياه العسر". عسر عينة المياه هو مقياس لقدرتها على ترسيب الصابون أو القدرة على استهلاك الصابون. على الجانب الآخر، فإن المياه التي تكون رغوة غزيرة مع الصابون تسمى "المياه اليسر" Soft Water.

سبب العسر يرجع إلى وجود أملاح الكالسيوم والمغنسيوم. عموماً الصابون يتكون من أملاح الصوديوم للأحماض الدهنية العالية مثل حامض الاستياريك Stearic Acid، وحامض الأولييك Oleic، وحامض الباليتيك Palmitic ...إلخ. في حالة وجود الكالسيوم والمغنسيوم في الماء، فإن تلك الأملاح تتفاعل مع صابون الصوديوم المذاب مكونة أملاحاً غير مذابة للكالسيوم والمغنسيوم.

مثال:

إستياريت الصوديوم $2C_{17}H_{35}COONa + CaSO_4 \longrightarrow$

$(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$ ملح غير مذاب $+ Na_2SO_4$

وكذلك

$$2C_{17}H_{35}COONa + MgCl_2 \longrightarrow (C_{17}H_{35}COO)Mg + 2NaCl$$

لذلك، فإنه يتكون راسب أو زبد أبيض من الصابون غير المذاب للكالسيوم والمغنسيوم. لا تتكون رغوة حتى تمام الترسيب لكاتأيونات Ca^{++} ، Mg^{++} في شكل أملاح غير مذابة. نتيجة لذلك فإنه يلزم كميات كبيرة من الصابون لإنتاج الرغوة مع المياه العسر.

١ـ أنواع العسر

يوجد نوعان لعسر المياه وهما العسر المؤقت والعسر المستديم.

أ) العسر المؤقت ***Temporary Hardness***

العسر بسبب وجود أيونات البيكربونات للكالسيوم والمغنسيوم يسمى العسر المؤقت. هذا العسر يمكن إزالته بمجرد غليان الماء، والذي يحول البيكربونات إلى الكربونات أو الأيدروكسيدات غير المذابة. الكربونات أو الأيدروكسيدات غير المذابة يمكن إزالتها بالترشيح.

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{\text{غليان}} CaCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2$$

$$Mg(HCO_3)_2 \xrightarrow{\text{غليان}} MgCO_3 + H_2O + CO_2$$

العسر المؤقت يمكن إزالته كذلك بإضافة كمية مقدرة من الجير المطفي $Ca(OH)_2$ ، حيث في هذه الحالة تتم إزالة عسر الكالسيوم والمغنسيوم.

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + CaCO_3 \downarrow + 2H_2O$$

ب) العسر المستديم ***Permenant Hardness***

هذا النوع من العسر يعرف كذلك بأنه "عسر غير الكربونات" Non Carbonate Hardness. وهذا العسر يرجع إلى وجود أملاح الكبريتات والكلوريدات للكالسيوم والمغنسيوم. العسر المستديم لا يمكن إزالته بالغليان حيث يزال بطرق خاصة سيتم تناولها فيما بعد.

٢- تقدير العسر بالمكافئ من كربونات الكالسيوم

من المناقشة السابقة يتضح أن عدداً من الأملاح يمكن أن يسبب العسر مثل أملاح البيكربونات والكبريتات والكلوريدات للكالسيوم والمغنسيوم. لمقارنة عسر مختلف عينات المياه يكون من السهل التقدير للعسر الذي تسببه مختلف الأملاح بملح واحد فقط.

لقد أصبح المعتاد تقدير العسر بالمكافئ من $CaCO_3$. السبب في اختيار $CaCO_3$ كمعيار لعسر المياه يرجع إلى:

- الوزن الجزيئي يساوي 100 تماماً، والذي يجعل من السهل عمل الحسابات الرياضية.
- وهو الملح الغالب في عدم الإذابة حيث يمكن ترسيبه بسهولة في عمليات معالجة المياه.

المكافئات لمختلف الأملاح هي كالآتي:

100 جم من $CaCO_3$ ≡ 111 جم من $CaCl_2$

≡ 136 جم من $CaSO_4$ ≡ 95 جم من $MgCl_2$

≡ 120 جم من $MgSO_4$ ≡ 162 جم من $Ca(HCO_3)_2$

≡ 146 جم من $Mg(HCO_3)_2$ ≡ 164 جم من $Ca(NO_3)_2$

≡ 144 جم من CO_2 ≡ 148 جم من $Mg(NO_3)_2$

وهذا يدل على أن جزيئاً واحداً من $CaCO_3$ (أو 100 جزء بالوزن) سيتفاعل مع نفس كمية الصابون مثل جزيء واحد One Mole من $CaCl_2$ (111 جزءاً بالوزن) أو مع جزيء واحد من $MgCl_2$ (95 جزءاً بالوزن) لأن جزيئاً واحداً من كل تلك الأملاح سوف ينتج نفس العدد من أيونات الكالسيوم أو المغنسيوم طبقاً لثابت أفوجادرو Avogadro's Number، والذي ينص على أن عدد الجزيئات في جزيء جرامي يساوي 6.026×10^{23}.

إذا كان x من الجرامات من $CaCl_2$ موجودة في عينة الماء، عندئذ فإن كمية $CaCl_2$ الموجود مقدرة بالمكافئ من $CaCO_3$ ستكون:

جزيء واحد من $CaCl_2$ ≡ جزيء واحد من $CaCO_3$

111 جم من $CaCl_2$ ≡ 100 جم من $CaCO_3$

55.5 جم من $CaCl_2$ ≡ 50 جم من $CaCO_3$

(الوزن المكافئ لكربونات الكالسيوم $CaCO_3$ ≡ 50 جم، الوزن المكافئ لكلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ ≡ 55.5 جم)

عندئذ فإن:

x من الجرامات من $CaCl_2 = x \times \frac{50}{55.5}$ جم من $CaCO_3$

لذلك فإنه لتحويل مختلف الأملاح المسببة للعسر إلى المكافئ من $CaCO_3$ يمكن استخدام:

$$\text{المكافئ لـ } CaCO_3 = \frac{\text{كتلة المادة}}{\text{الوزن الجزيئي للمادة} \div 2} \times 100 \div 2$$

أو

$$\text{المكافئ لـ } CaCO_3 = \frac{\text{كتلة المادة}}{\text{الكتلة الجزيئية Molecular Mass}} \times 100$$

بمعنى آخر، يتم ضرب وزن المادة بكسر معين مثل 100 ÷ الكتلة الجزيئية للحصول على المكافئات لـ $CaCO_3$ في حالة الأملاح ذات التكافؤ الثنائي. بالمثل، فإن معاملات الضرب للمواد الأخرى المسببة للعسر يمكن وجودها في الجدول (١-٣).

جدول ١-٣

الملح	الكتلة الجزيئية Molar Mass	معامل الضرب
$Ca(HCO_3)_2$	162	162/100
$Mg(HCO_3)_2$	146	146/100
$CaCO_3$	100	100/100
$CaSO_4$	136	136/100
$CaCl_2$	111	111/100

الملح	الكتلة الجزيئية Molar Mass	معامل الضرب
$MgCO_3$	84	84/100
$MgSO_4$	120	120/100
$MgCl_2$	95	95/100
$Mg(NO_3)_2$	148	148/100
$Al_2(SO_4)_3$	342	114/100
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278	278/100
$NaAlO_2$	82	2×82/100
HCO_3	61	2×61/100
CO_3^{2-}	60	60/100
OH^-	17	2×17/100
H^+	1	2×1/100

٣- وحدات العسر

نتائج التحاليل للمياه العسر تقدر طبقاً للوحدات الآتية:

- **بالجزء في المليون PPM:** الجزء في المليون هو أجزاء مكافئ العسر لكربونات الكالسيوم لكل مليون جزء من الماء.
- **بالملجرام/لتر Mg/L:** الملجرام في اللتر هو عدد الملجرامات من مكافئ عسر كربونات الكالسيوم لكل لتر من الماء.

  واحد ملجم/اللتر = واحد ملجم من مكافئ عسر $CaCO_3$ لكل لتر من الماء

  ولكن لتر واحد من الماء يزن = 1000 جم = 1000 × 1000 ملجم

  واحد ملجم في اللتر = واحد ملجم ÷ 10^6 ملجم = واحد جزء في المليون
- **درجة كلارك Clarke's Degree (°Cl):** درجة كلارك هي عدد الحبيبات (واحد حبة = 1 ÷ 7000 من الرطل) لعسر كربونات الكالسيوم المكافئ لكل 70000 جزء من الماء.

1° كلارك 1° Clarke = جزء من مكافئ عسر كربونات الكالسيوم لكل 70000 جزء من الماء

- الدرجة الفرنسية Degree French (°Fr): الدرجة الفرنسية هي مكافئ العسر من أجزاء كربونات الكالسيوم لكل 10^5 جزء من الماء.

أ) العلاقة بين مختلف وحدات العسر

- 1 جزء في المليون = 1 ملجم/لتر
  = 0.1 درجة فرنسية
  = 0.07 درجة كلارك
- 1 درجة فرنسية = 10 أجزاء في المليون
  = 10 ملجم/لتر
  = 0.7 درجة كلارك
- 1 درجة كلارك = 14.3 جزء في المليون
  = 14.3 ملجم/لتر
  = 1.43 درجة فرنسية

ب) القيم العددية المبنية على وحدات التحويل

مثال ١-١ احسب العسر المؤقت والعسر المستديم بدرجة كلارك لعينة من الماء لها التحليل المعملي الآتي:

$Mg(HCO_3)_2$ = 83 ملجم/لتر

$Ca(HCO_3)_2$ = 134 ملجم/لتر

$CaSO_4$ = 124 ملجم/لتر

$MgCl_2$ = 84 ملجم/لتر

$CaCl_2$ = 94 ملجم/لتر

$NaCl$ = 50 ملجم/لتر

الحل

حساب مكافئات $CaCO_3$:

المكون	الكمية (ملجم/لتر)	معامل الضرب	مكافئات $CaCO_3$ (ملجم/لتر)
$Mg(HCO_3)_2$	83	146/100	56.8
$Ca(HCO_3)_2$	134	162/100	82.7
$CaSO_4$	124	136/100	91.2
$MgCl_2$	84	95/100	88.4
$CaCl_2$	94	111/100	84.7
NaCl	50	لا يسبب عسر	–

العسر المؤقت = العسر بسبب $Ca(HCO_3)_2 + Mg(HCO_3)_2$

= 82.7 + 56.8

= 139.5 جزء في المليون

= 139.5 × 0.07 كلارك

= 9.77 درجة كلارك

العسر المستديم = العسر بسبب $CaCl_2 + MgCl_2 + CaSO_4$

= 91.2 + 88.4 + 84.7

= 264.3 ملجم/لتر

= 264.3 × 0.07 درجة كلارك

= 18.5 درجة كلارك

مثال ١-٢ احسب العسر الكلي لعينة الماء التي لها المكونات الآتية بالجزء في المليون:

$CaCO_3$ = 20.00 درجة كلارك

$MgSO_4$ = 4.00 درجة كلارك

$CaSO_4$ = 2.00 درجة كلارك

Fe_2O_3 = 0.04 درجة كلارك

$MgCl_2$ = 4.00 درجة كلارك

SiO_2 = 0.09 درجة كلارك

الحل

حساب مكافئات $CaCO_3$:

المكون	الكمية (درجة كلارك)	معامل الضرب	مكافئ $CaCO_3$ (درجة كلارك)
$CaCO_3$	20.00	100/100	20
$CaSO_4$	2.00	136/100	1.47
$MgCl_2$	4.00	95/100	4.21
$MgSO_4$	4.00	120/100	3.33
Fe_2O_3	0.04	—	—
SiO_2	0.04	—	—

العسر الكلي لعينة الماء = 20 + 1.47 + 4.21 + 3.33

= 29.01 درجة كلارك

= 29.01 درجة كلارك × 14.3

= 414.84 جزء في المليون

مثال ١-٣ احسب العسر الكلي بدرجة فرنسية °Fr من تحليل عينة المياه الآتية :

$Mg(HCO_3)_2$ = 20.8 ملجم/لتر

$Mg(NO_3)_2$ = 28.8 ملجم/لتر

$MgCl_2$ = 21.0 ملجم/لتر

$MgSO_4$ = 20.0 ملجم/لتر

$CaCO_3$ = 21.2 ملجم/لتر

KCl = 73.2 ملجم/لتر

الحل

حساب مكافئات $CaCO_3$:

الملح	الكمية (ملجم/لتر)	معامل الضرب	مكافئ $CaCO_3$ (ملجم/لتر)
$Mg(HCO_3)_2$	20.8	146/100	14.20
$Mg(NO_3)_2$	28.8	148/100	19.45
$MgCl_2$	21.0	95/100	22.10
$MgSO_4$	20.0	120/100	16.67
$CaCO_3$	21.2	100/100	21.20
KCl	73.2	—	—

العسر الكلي = 93.62 ملجم/لتر

= 0.1×93.62 درجة فرنسي

= 9.362 درجة فرنسي

العسر الكلي بدرجة كلارك °Cl = 0.07×93.62 درجة كلارك

= 6.55 درجة كلارك

٤ـ تعيين عسر المياه

عسر المياه يمكن تعيينه بعدة طرق وهي:

- طريقة O-Hehner.
- طريقة الصابون.
- طريقة إيديتا EDTA.

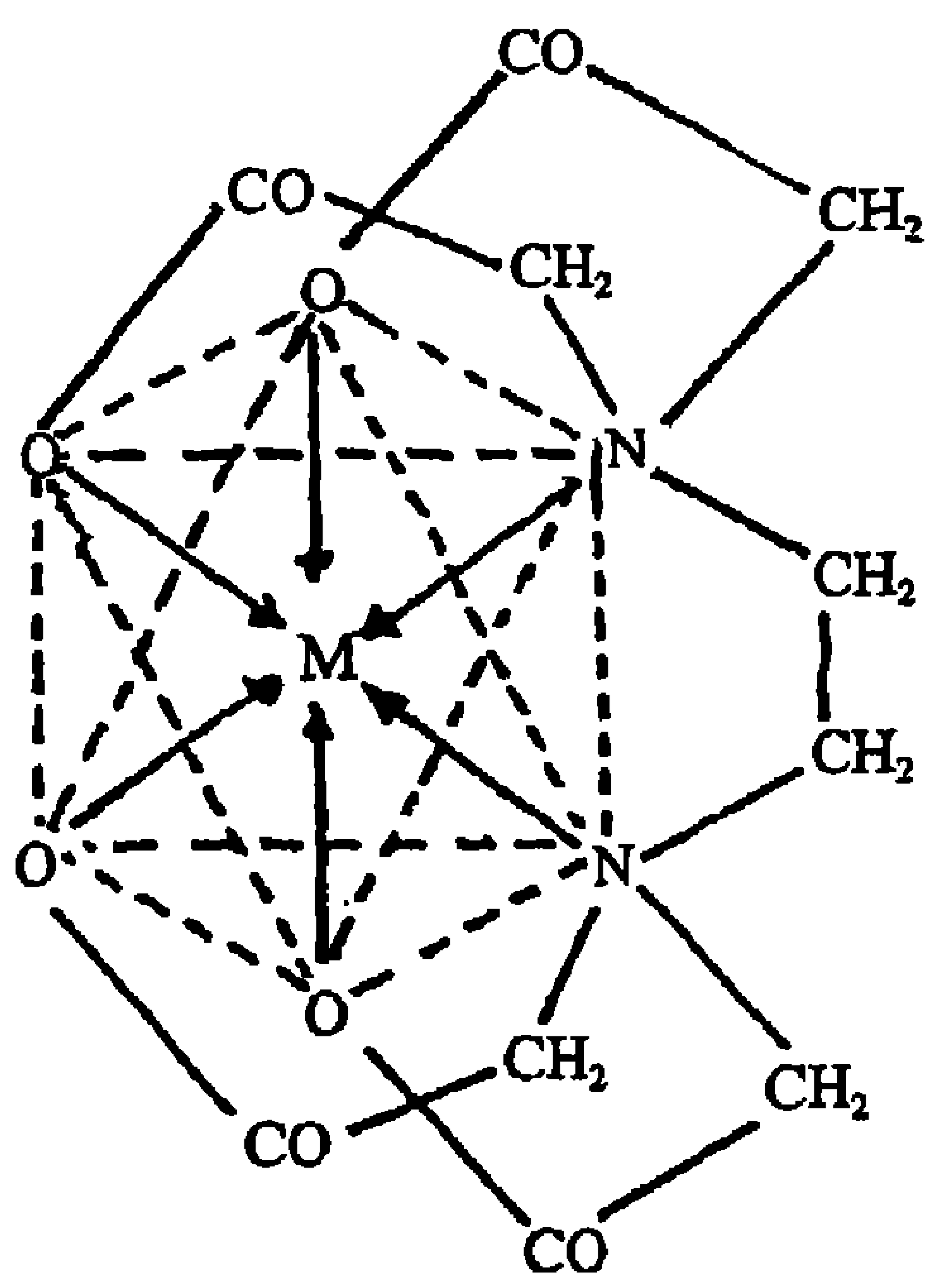
من بين الثلاث طرق فإن طريقة إيديتا هي الأكثر دقة وهي تستخدم على نطاق واسع لتقدير عسر المياه. سيتم مناقشة تفصيلية لهذه الطريقة كالآتي:

طريقة إيديتا ***EDTA Method***

في هذه الطريقة تستخدم معايرة القياس المعقد Complexometrictitration لعينة الماء باستخدام إيديتا مع استخدام المؤشر Eriochrome Blackt Indicator.

المركب إيديتا Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid هو عامل تعقيد قوي له المركب الآتي:

$$\begin{matrix} HOOCCH_2 & & & & CH_2COOH \\ & N-CH_2-CH_2-N & \\ HOOCCH_2 & & & & CH_2COOH \end{matrix}$$



شكل ١-٢: مركب إيديتا المعقد

إيديتا هو مركب يمكن أن يكون من 4 إلى 6 رباط مع كل من Ca^{++}، Mg^{++}. لذلك، نظراً لأنه قليل الذوبان في الماء فإنه يستخدم في شكل الملح ثنائي الصوديوم الذي يذوب في الماء. فهو يكون مركباً شديد الثبات ليس له لون، 1:1 معقد مع أيونات الكالسيوم أو المغنسيوم. المركب المعقد المتكون يكون شديد الذوبان في الماء.

الكاشف Eriochrome Black T

هذا الكاشف هو من الصبغات النيتروجينية القادرة على تكوين مركبات معقدة مذابة في الماء ذات اللون النبيتي-الأحمر مع أيونات Ca^{++} ، Mg^{++}.

(أ) أسود (الشكل غير المؤين)

(ب) أحمر نبيتي (الشكل المؤين في محلول مائي)

شكل ١-٣: إيريوكروم بلاك تي

مبدأ معايرة القياس المعقدة

تقدير العسر بطريقة إيديتا مبني على المبدأ الآتي:

- أولاً، المؤشر إير يكروم بلاك تي الذي هو صبغة لا لون لها، يكون مركباً معقداً غير مستقر مع أيونات الكالسيوم والمغنسيوم في الماء عند رقم هيدروجيني pH، من 9 إلى 10. هذا المركب المعقد له لون أحمر نبيتي.

$$Mg^{2+}/Ca^{2+} + \text{Erichrome Black T} \longrightarrow$$

(مركب غير مستقر لونه أحمر نبيتي) $[\text{Mg/Ca} - \text{Eriochrome Black T}]$

- عند معايرة هذا المحلول بواسطة إيديتا EDTA، فإن أيونات Ca^{2+} ، Mg^{2+} الحرة في الماء تكون المركب المعقد المستقر من إيديتا مع أيون العنصر.

$$Mg^{2+}/Ca^{2+} + \text{EDTA} \longrightarrow [\text{Mg/Ca} - \text{EDTA}]$$ (مركب مستقر ليس له لون)

بمجرد دخول أيونات العنصر الحرة في المركب المعقد، فإن إيديتا تستبدل أيونات Ca ، Mg من مركب المؤشر غير المستقر لتكون مركباً معقداً مستقراً، حيث تكون النتيجة هي أن المؤشر Indicator ينطلق حراً. حيث إن المؤشر الحر له لون أزرق عند الرقم الهيدروجيني pH السابق ذكره، فإن نقطة التعادل End Point هي ظهور اللون الأزرق.

أحمر نبيتي $[Mg/Ca - Eriochrome\ Black\ T] + EDTA \longrightarrow$

أزرق $[Mg/Ca - EDTA] + Erichrome\ Black\ T$

لذلك، فإن كمية إيديتا المستخدمة تعادل عسر المياه.

العسر المؤقت يزال بالغليان وبعد إزالة الراسب بالترشيح، فإن العسر المستديم في المياه المرشحة يتم تعيينه بالمعايرة باستخدام إيديتا كما سبق ذكره.

العسر المؤقت يكون نتيجة الفرق بين العسر الكلي والعسر المستديم.

الطريقة المعملية

الطريقة المعملية لمعايرة القياس المعقد لتعيين العسر تشمل الخطوات الآتية:

١- تحضير المحلول العياري Standard Solution

المحلول العياري هو محلول له تركيز معلوم (في حالتنا هذه يكون محلولاً له عسر معلوم). يتم تحضير المحلول العياري له تركيز واحد ملجم في اللتر من $CaCO_3$/سم^3. نظراً لأن $CaCO_3$ تكون غير مذابة في الماء، فإنه يتم أولاً إذابة 1 جم في حامض هيدروكلوريك مخفف ثم التبخير حتى الجفاف على حمام ماء. الراسب المتبقي يتم إذابته في ماء مقطر حتى محلول بحجم واحد لتر. كل 1 سم^3 من هذا المحلول يحتوي على 1 ملجم من $CaCO_3$ مكافئ العسر 0.01 M.

٢- تحضير محلول ايديتا

نظراً لأن إيديتا يكون 1:1 مركب معقد مع أيونات العنصر، فإنه يتم تحضير محلول قياسي 0.01 M من إيديتا وذلك بإذابة 3.7 جم من ملحه الصوديومي (الوزن الجزيئي = 372.25 جم) في الماء المقطر لعمل محلول إيديتا بحجم لتر واحد.

٣- تحضير محلول المؤشر

محلول المؤشر يتم تحضيره بإذابة 0.5 جم من إيريوكروم بلاك تي في 100 سم³ من الكحول.

٤- تحضير محلول الدرئ Buffer

كل من إيديتا وإيريوكروم بلاك تي لهما حساسية للرقم الهيدروجيني ولذلك فإنه يجب المحافظة على ثبات رقم هيدروجيني معين. يتم تحضير محلول الدرئ بإذابة 70 جم من كلوريد الأمونيوم NH_4Cl في 750 سم³ من النشادر المركز NH_3 ثم تخفيف المحلول إلى واحد لتر بالماء المقطر.

إيديتا (إيثيلين داي أمين تترا أسيتيك آسيد) هي مادة شديدة الحساسية للرقم الهيدروجيني pH. نظراً لأنه حامض رباعي، فإنه يمكن كتابته بالرمز H_4Y ، حيث H تمثل ذرات الهيدروجين الأربع المتأينة.

- عند $pH > 12$ معظم إيديتا يوجد في شكل الأيون الرباعي Y^{4-}
- عند $pH \geq 8$ معظم إيديتا يوجد في شكل HY^{3-}
- عند $pH = 5$ المتاح هو H_2Y^{2-}

التفاعلات مع أيونات Ca^{2+} أو Mg^{2+} يمكن تمثيلها بالآتي:

$$M^{2+} + M_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{2-} + 2H^{-}$$

$$M^{2+} + HY^{3-} \rightleftharpoons MY + HY$$ معقد إيديتا المعدني

طبقاً للرقم الهيدروجيني للمحلول، فإن البروتينات المنطلقة في تلك التفاعلات سوف تغير إلى حد كبير الرقم الهيدروجيني للمحلول وقد تسبب التحلل لعقد المعدن-إيديتا. ولكن هذا يتم منعه بإضافة كمية زائدة من محلول الدرئ إلى نظام المعايرة.

إيريوكروم بلاك تي:

الشكل المؤين لإيريوكروم بلاك تي هي البني النبيتي (شكل ١-٣).

المجموعة الفينولية لهذا المركب قد تتأين كذلك عند قيم عالية للرقم الهيدروجيني. إذا تم تمثيل المؤشر بالرمز H_3In فإن تحلله يمكن تمثيله بالآتي:

أسود $H_3In + H_2O \longrightarrow H_3O^{-} + H_2In^{-}$ أحمر

$$H_2In^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HIn^{2-}$$ أزرق

برتقالي $$HIn^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^{3-}$$ أزرق

لذلك، فإنه طبقاً لما سبق توضيحه فإن المؤشر سوف يثبط الألوان المختلفة، طبقاً لتحلله، والذي يتوقف على الرقم الهيدروجيني للمحلول، أي أنه عند:

- $6 > pH$ فإن المؤشر يوجد في شكل H_2In^- (أحمر)
- $7 < pH$ فإن المؤشر يوجد في شكل HIn^{2-} (أزرق)

لذلك، فإن الرقم الهيدروجيني لمحلول التعادل يجب المحافظة عليه بإضافة محلول الدرئ المناسب.

٥- تحضير محلول عياري من إيديتا

لعمل محلول من إيديتا بالتركيز الصحيح، فإنه تتم معايرته مقابل محلول عياري من الماء العسر الذي تم تحضيره في الخطوة رقم (١) باستخدام إيريوكروم بلاك تي كمؤشر وفي وجود 10–12 سم³ من محلول الدرئ. نقطة التعادل هي ما بين الأحمر النبيتي إلى الأزرق. يتم أخذ إيديتا في سحاحة وأخذ الماء في قنينة المعايرة.

٦- معايرة عينة الماء

بطريقة مماثلة، يتم معايرة عينة الماء العسر مقابل محلول إيديتا باستخدام المؤشر إيريوكروم بلاك تي، في وجود محلول درئ.

٧- معايرة الماء ذي العسر المستديم (لعسر الكالسيوم)

يتم أخذ 250 سم³ من عينة الماء في قنينة 500 سم³ ثم الغليان حتى خفض الحجم إلى حوالي 50 سم³. أي عسر مؤقت موجود سيتم ترسيبه في شكل $CaCO_3$، ولكن $MgCO_3$ التي تتكون تذوب ولا ترسب. يتم ترشيح الراسب وتحويل حجم الماء المرشح إلى 250 سم³ بإضافة مياه مقطرة. يتم عندئذ معايرة ذلك مقابل إيديتا كما في الخطوة (٥)، (٦).

ملاحظات

- بفرض أن حجم الماء في كل معايرة 50 سم³
- حجم إيديتا المستخدم عند معايرته مقابل ماء عسر معاير = V_1 سم³

- حجم إيديتا المستخدم عند المعايرة لعينة الماء العسر = V_2 سم٣ .
- حجم إيديتا المستخدم عند المعايرة مقابل الماء العسر المستديم (للكالسيوم) = V_3 سم٣

ا) تركيز محلول إيديتا

1 سم٣ من محلول عسر عياري يحتوي:

1 ملجم من $CaCO_3$

50 سم٣ من محلول عسر عياري يحتوي على

50 سم٣ من $CaCO_3$

حجم إيديتا المستهلك لـ 50 سم٣ من الماء العسر المعاير = V_1 سم٣

∴ V_1 سم٣ من إيديتا تستخدم لأجل = 50 ملجم من $CaCO_3$ أو شدة محلول إيديتا = $\frac{50}{V_1}$ ملجم/سم٣ من إيديتا.

ب) العسر الكلي

حجم إيديتا المستخدم لـ 50 سم٣ من عينة الماء العسر = V_2 سم٣، حيث إن 1 سم٣ من إيديتا يستهلك $\frac{50}{V_1}$ ملجم من $CaCO_3$ ، V_2 سم٣ من إيديتا سيستهلك $V_2\times\frac{50}{V_1}$ ملجم من $CaCO_3$. عندئذ:

50 سم٣ من عينة الماء = $V_2\times\frac{50}{V_1}$ ملجم من $CaCO_3$

100 سم٣ من عينة الماء = $V_2\times\frac{50}{V_1}$ من $CaCO_3$ = $CaCO_3$

∴ العسر الكلي = $\frac{1000\times V_2}{V_1}$ جزء في المليون

جـ) العسر المستديم

حجم إيديتا المستخدم لـ 50 سم٣ من الماء المحتوي على العسر المستديم = V_2 سم٣، V_1 سم٣ من إيديتا سيستهلك = $V_2\times\frac{50}{V_1}$ ملجم من $CaCO_3$. لذلك:

50 سم^3 من الماء المحتوي على العسر المستديم = $V_3 \times \frac{50}{V_1}$ ملجم من $CaCO_3$

1000 سم^3 من الماء تحتوي على عسر مستديم = $1000 \times \frac{V_3}{50} \times \frac{50}{V_1}$ ملجم من $CaCO_3$ =

$$\frac{V_3 \times 1000}{V_1}$$ ملجم

العسر المستديم = $1000 \times \frac{V_3}{V_1}$ جزء في المليون

د) **العسر المؤقت للكالسيوم = العسر الكلي - العسر المستديم**

جدول ١ – ٤: المقياس العام للعسر

عسر الماء (ملجم/لتر)	الوصف
17–0	يسر
60–17	عسر قليل
120–60	عسر متوسط
180–120	عسر
أكبر من 180	شديد العسر

مثال ١-٤ 500 سم^3 من عينة الماء عند معايرتها بإيديتا باستخدام الكاشف إيروكروم بلاك تي استهلكت 18 سم^3 من 0.045 M من إيديتا حتى نقطة التعادل. احسب عسر الماء.

الحل

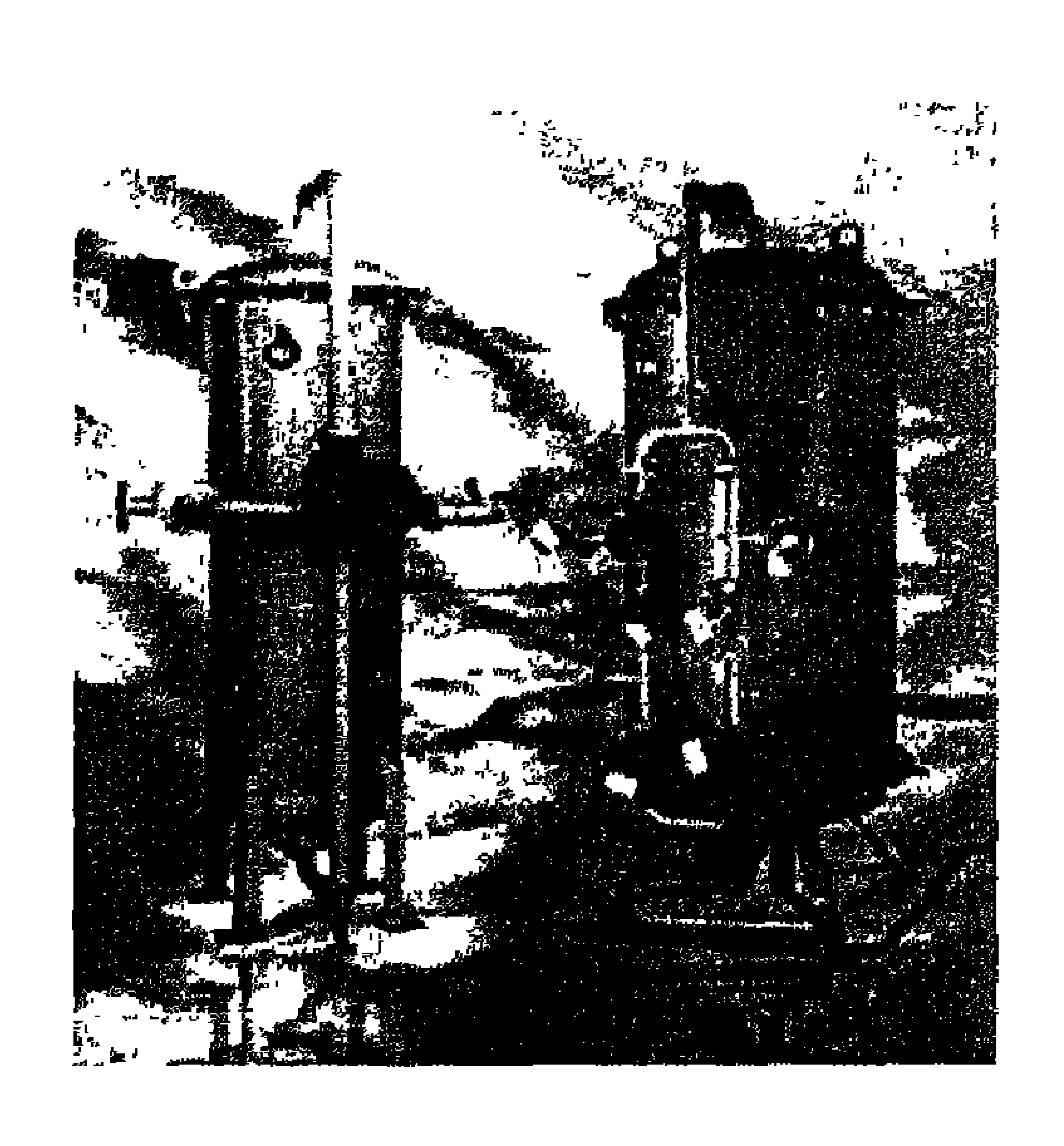
1 سم^3 من 0.01 M من إيديتا = 1 ملجم من $CaCO_3$

18 سم^3 من 0.048 M = $0.45 \times \frac{1 \times 18}{0.01}$ ملجم من $CaCO_3$ = 81 ملجم من $CaCO_3$

500 سم^3 من الماء تحتوي 81 ملجم من $CaCO_3$ ، لذلك فإن العسر الموجود في واحد لتر = $\frac{81}{500} \times 1000$ ملجم/لتر = 162 ملجم/لتر = 162 جزءاً في المليون

٢

قلوية الماء



Water Alkalinity

١ـ٢ قلوية الماء Water Alkalinity

الخاصية المهمة الأخرى للمياه هي القلوية، والتي هي مقياس لقدرة الماء على معادلة الأحماض. قلوية الماء تكون بسبب وجود البيكربونات والكربونات والأيدروكسيدات للصوديوم، والبوتاسيوم، والكالسيوم، والمغنسيوم.

بعض الأملاح وليس كلها التي تسبب القلوية، تسبب كذلك العسر. ولكن، وجود قلويات أخرى مثل Borates، Silicates، Phosphates يمكن كذلك أن تساهم في القلوية الكلية، ولكن إلى درجة قليلة.

طبقاً للآن أيون الموجود، يمكن تقسيم القلويات كالآتي:

١. قلوية كاوية Caustic Alkalinity لوجود أيونات OH^- ، CO_3^{2-} (حيث أن أيون CO_3^{2-} ينتج OH^- عند التحلل).

٢. قلوية البيكربونات يسبب وجود أيونات CO_3^{2-}.

القلوية في الماء يمكن أن توجد بسبب وجود الأيونات السابق ذكرها منفردة أو متحدة كالآتي:

- الأيدروكسيد فقط OH^-.
- الكربونات فقط CO_3^{2-}.
- البيكربونات فقط HCO_3^-.
- الأيدروكسيدات والكربونات OH^- ، CO_3^{2-}.
- الكربونات والبيكربونات $CO_3^{2-} + HCO_3^-$.

وجود الأيدروكسيد والبيكربونات معاً يكون محكوماً Ruled out، ذلك لأن هذا يحدث التفاعل الآتي لتكوين أيونات CO_3^{2-}:

$$OH^- + HCO_3^- \longrightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

ولذلك فإن احتمال وجود الثلاث أيونات معاً يكون محكوماً.

٢ـ٢ تعيين القلوية

المبدأ

تعيين القلوية بسبب الأيونات المختلفة مبني على معايرة عينة الماء مقابل حامض عياري مع استخدام الكاشفات. الكاشفات المستخدمة هي الفينول فثالين والميثيل أورانج. التفاعل الذي يحدث يمكن تمثيله بالمعادلات الآتية:

$$\text{M}\left[\begin{array}{l}\text{P}\left[\begin{array}{ll} OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O & (\text{أ}) \\ CO_3^{2-} + H^+ \longrightarrow HCO_3^- & (\text{ب}) \end{array}\right. \\ HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2CO_3 \quad (\text{جـ}) \end{array}\right.$$

- حجم الحامض المستخدم حتى نقطة التعادل للفينول فثالين يقابل التفاعل (أ)، (ب) أي التعادل التام لأيونات OH^- وتعادل أيونات CO_3^{2-} حتى مرحلة HCO_3^- (نصف التعادل لأيونات CO_3^{2-}).
- حجم الحامض المستخدم حتى نقطة التعادل للميثيل أورانج يقابل التفاعل (أ)، (ب)، (جـ) أي التعادل التام لأيونات OH^- ، CO_3^{2-} ، HCO_3^-. لذلك فإنه طبقاً لحجم الحامض المستخدم، فإنه يمكن تعيين التركيزات لمختلف الأيونات كما يلي:

الطريقة

حجم معين من عينة الماء يتم معايرته مقابل حامض عياري باستخدام كاشف الفينول فثالين. نقطة التعادل هي اختفاء اللون القرنفلي. إلى نفس المحلول يضاف الكاشف الميثيل أورانج. يتم عندئذ معايرة هذا المحلول بمحلول حامض عياري حتى وصول نقطة التعادل من القرنفلي إلى الأصفر.

ملاحظات

- بفرض أن حجم عينة الماء التي أخذت للمعايرة = 100 سم^3
- حجم الحامض المستخدم حتى نقطة التعادل للفينول فثالين = V_1 سم^3

⁂ الحجم الزائد من الحامض المستخدم حتى نقطة التعادل للميثيل أورانج = V_2 سم٣

⁂ الحجم الكلي للحامض المستخدم حتى نقطة التعادل للميثيل أورانج = (V_2+V_1) سم٣

⁂ عيارية Normality الحامض المستخدم = $N \div 50$

الحسابات

أ) قلوية الفينول فثالين بالمكافئات من $CaCO_3$

$$N_1V_1 \text{ (حامض)} = N_2 \times 100 \text{ (عينة الماء)}$$

$$\frac{1}{50} \times V_1 = N_2 \times 100$$

$$N_2 = \frac{1}{50} \times \frac{V_1}{100} = \frac{V_1}{5000}$$

التركيز بالمكافئات من $CaCO_3$ = N_2 × الوزن المكافئ لـ $CaCO_3$

$$N_2 \times 50 \text{ جم/لتر} = 50 \times \frac{V_1}{5000} \text{ جم/لتر}$$

قلوية الفينول فثالين P = $1000 \times \frac{V_1}{100}$ ملجم/لتر

= $10V_1$ جزء في المليون

ب) قلوية الميثيل أورانج بالمكافئات من $CaCO_3$

$$N_1(V_1+V_2) \text{ (حامض)} = N_2' \times 100 \text{ (عينة الماء)}$$

$$\frac{1}{50}(V_1+V_2) = N_2' \times 100$$

$$N_2' = \frac{1}{50} \times \frac{(V_1+V_2)}{100}$$

التركيز بالمكافئ من $CaCO_3$ = N_2' × الوزن المكافئ لـ $CaCO_3$

= $50 \times \frac{V_1+V_2}{5000}$ جم/لتر

قلوية الميثيل أورانج M = $(V_2+V_1)10$ ملجم/لتر = $(V_2+V_1)10$ جزء في المليون

على أساس تحليل المياه بالنسبة لقلوية الفينول فثالين وقلوية الميثيل أورانج، فإن القلوية بسبب الأيونات المختلفة يمكن حسابها. النتائج موجزة في الجدول (٢-١):

جدول ٢-١: حساب القلوية للأيونات المختلفة

القلوية	OH^- جزء في المليون	CO_3^{2-} جزء في المليون	HCO_3^- جزء في المليون
$P =$ صفر	Nil	Nil	M
$P = M\frac{1}{2}$	Nil	2P	Nil
$P < M\frac{1}{2}$	Nil	2P	$(2P-M)$
$P > M\frac{1}{2}$	$(M-2P)$	$(P-M)2$	Nil
$M=P$	$M=P$	Nil	Nil

مناقشة

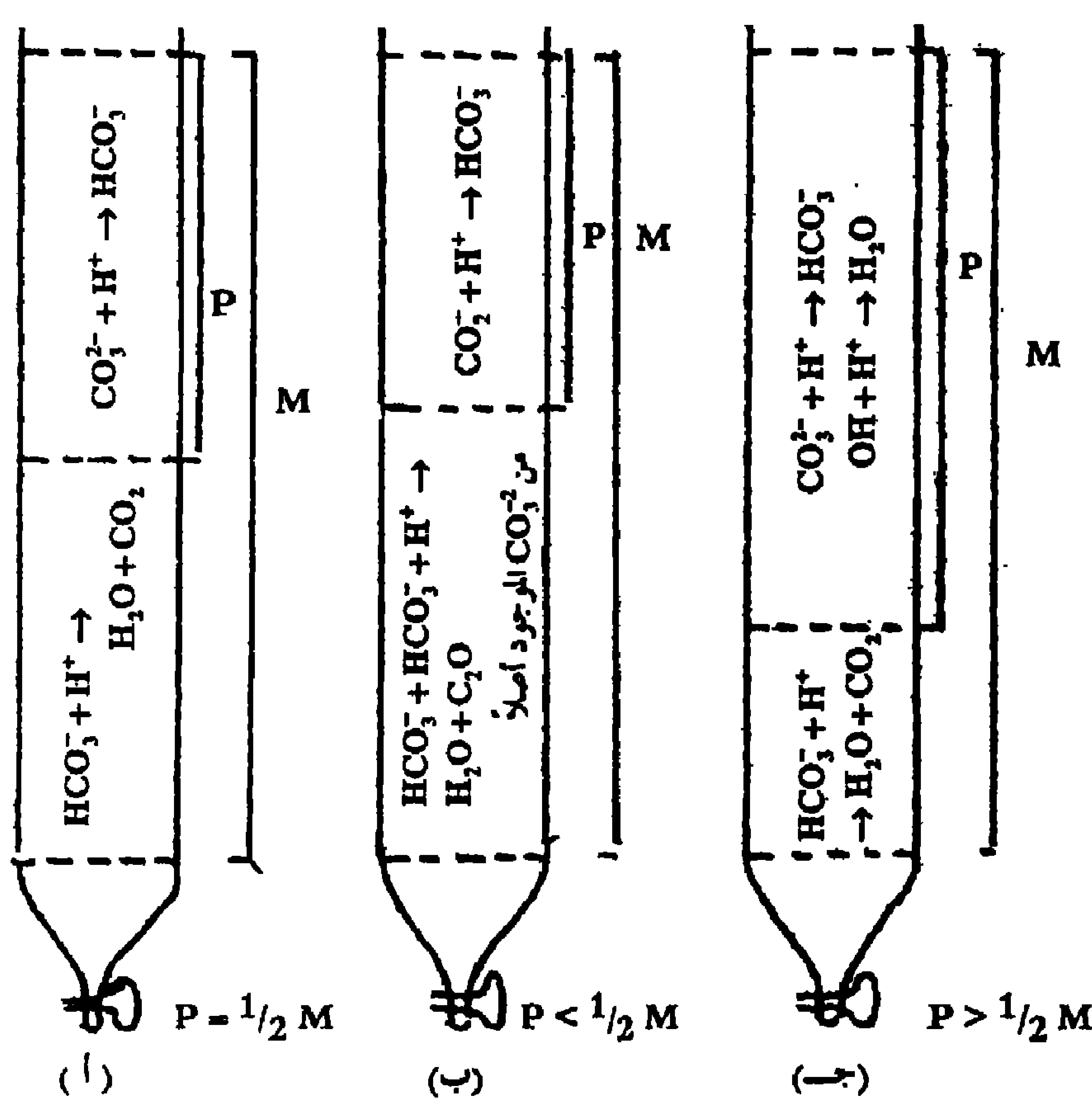
حالة (١): عندما تكون قلوية الفينول فثالين = صفر، هذا يدل على أن الحامض المستخدم حتى نقطة التعادل للفينول فثالين هي صفر. هذا يمكن أن يحدث فقط في حالة عدم وجود كل من CO_3^{2-}، OH^-. مهما كانت القلوية الموجودة بسبب أيونات HCO_3^- يمكن كشفها بالكاشف الميثيل أورانج.

حالة (٢): عندما تكون $P = M\frac{1}{2}$ يكون هذا بسبب وجود أيونات CO_3^{2-} فقط. التعادل باستخدام كاشف الفينول فثالين يصل حتى مرحلة HCO_3^-. تستخدم بعد ذلك كمية من الحامض عند استخدام كاشف الفينول فثالين لمعادلة HCO_3^- إلى H_2O. CO_2 الموضح في الشكل (٢-١أ). تركيز الحامض يعبر عنه M أو 2P.

حالة (٣): عندما تكون $P = M\frac{1}{2}$ هذا يدل على أنه بجانب أيونات CO_3^-، فإن أيونات HCO_3^- موجودة كذلك. الحامض المستخدم حتى نقطة التعادل باستخدام كاشف الفينول فثالين يقابل نصف التعادل لأيونات CO_3^{2-}. المعايرة الإضافية باستخدام كاشف الميثيل أورانج تقابل التعادل التام لـ HCO_3^- الناتج من أيونات CO_3^-. HCO_3^- الموجودة أصلاً في خليط التفاعل كما هو موضح في الشكل (٢-١ب).

القلوية بسبب $CO_2^{2-} = 2P$

القلوية بسبب $HCO_3 = (2P - M) = (M - 2P)$



شكل ٢-١: الكميات النسبية للحامض باستخدام كاشف الفينول فثالين أو الميثايل أورانج

الحالة (٤): عندما تكون $P > \frac{1}{2}M$. هذا يكون أنه بجانب أيونات CO_3^{2-} فإن أيونات OH^- تكون موجودة كذلك. OH^- سيتم معادلته تماماً بالحامض بينما CO_3^{2-} ستتم معادلته في مرحلة HCO_3^- باستخدام كاشف الفينول فثالين. عند استمرار المعايرة باستخدام كاشف الميثيل أورانج، فإن تعادل HCO_3^- يحدث كما في الشكل (٢-١جـ).

القلوية بسبب التعادل التام لـ $CO_3^{2-} = 2(P - M)$

القلوية بسبب $OH^- = M - 2(P - M) = M + 2P$

الحالة (٥): عندما تكون $P = M$ هذا يكون بسبب وجود أيونات OH^- فقط.

القلوية بسبب $OH^- = P = M$

مثال ٢-١ 100 سم³ من عينة الماء يلزم لها 30 سم³ من 50/N من H_2SO_4 للتعادل باستخدام كاشف الفينول فثالين. بعد ذلك، تم إضافة كاشف الميثيل أورانج وكان الحامض الإضافي المطلوب هو 30 سم³. احسب قلوية الماء وقيمة $CaCO_3$ جزء في المليون.

الحل

١. 100 سم³ من عينة الماء لنقطة التعادل بالفينول فثالين = 30 سم³ من 50/N H_2SO_4

$$100 \text{ سم}^3 \times N_P = 30 \text{ سم}^3 \times 50/N$$

$$\text{عيارية } N_P = \frac{30}{100} \times \frac{1}{50} = \frac{3}{500} N$$

تركيز القلوية حتى نقطة النهاية لكاشف الفينول فثالين مقدرة بمكافئ $CaCO_3$:

$$(P) = \frac{3}{500} \times 50 \text{ جم/لتر} = 3 \text{ جم/لتر} = 300 \text{ ملجم/لتر}$$

٢. 100 سم³ من الماء حتى نقطة النهاية لكاشف الميثيل أورانج = 30 سم³ + 30 سم³ من 50/N H_2SO_4

$$\text{عيارية } N_M = \frac{60}{100} \times \frac{1}{50} = \frac{6}{500} N$$

تركيز بالمكافئ من $CaCO_3$:

$$(M) = \frac{6}{500} \times 50 \text{ جم/لتر} = 600 \text{ ملجم/لتر}$$

من (١)، (٢) $P = \frac{1}{2} M$ لذلك فإن القلوية تعود إلى أيونات CO_3^{2-} فقط.

عندئذ القلوية الكلية = $2P = M = 600$ ملجم/لتر = 600 جزء في المليون

مثال ٢-٢ عينة من الماء قلوية لكل من الفينول فثالين والميثيل أورانج. عند معايرة 100 سم³ من عينة الماء بواسطة 50/N HCl أخذت 6.8 سم³ من الحامض حتى نقطة النهاية للفينول فثالين. عند إضافة نقاط قليلة من الميثيل أورانج إلى محلول العينة مع استمرار المعايرة، فإن اللون الأصفر للمحلول تحول إلى الأحمر بعد إضافة 12.6 سم³ أخرى من محلول الحامض. اشرح نوع ودرجة القلوية الموجودة في الماء.

الحل

١. 100 سم^٣ من الماء حتى نقطة النهاية للفينول فثالين = 6.8 سم^٣ من HCl 50/N

$$0.00136N = \frac{1}{50} \times \frac{6.8}{100} = N_P$$ عيارية Normality

التركيز بمكافئ $CaCO_3$:

$(P) = 50 \times 0.00136$ جم/لتر = ٠,٠٦٨ جم/لتر = ٦٨ ملجم/لتر = ٦٨ جزء في المليون

٢. 100 سم^٣ من الماء حتى نقطة النهاية للميثايل أورانـج = 6.8 سـم^٣ + 12.6 سـم^٣ مـن HCl 50/N

$$0.0039N = \frac{1}{50} \times \frac{19.4}{100} = N_M$$ عيارية Normality

التركيز طبقاً لمكافئ $CaCO_3$:

$(M) = 50 \times 0.0039$ جم/لتر = 0.195 جم/لتر = 195 ملجم/لتر = 195 جزء في المليون

من (١)، (٢) $P > \frac{1}{2}M$ ، لذلك فإن القلوية تعود إلى كل من CO_3^{2-} ، HCO_3^- .

القلوية بسبب CO_3^{2-} = 2P = 2 × 68 ppm = 136 ppm (جزء في المليون)

القلوية بسبب HCO_3^- = $(2P - M)$ = 195-136 ppm = 59 ppm (59 جزء في المليون)

مثال ٢-٣ عينة من الماء كانت قلوية لكل من الفينـول فثـالين وكـذلك الميثيـل أورانـج. 100 سم^٣ من عينة الماء هذه استخدمت 20 سم^٣ من H_2SO_4 50/N لنقطة النهاية للفينول فثالين، 15 سم^٣ أخرى لإتمام التعادل. احسب نوع القلوية بالجزء في المليون ppm.

الحل

١. 100 سم^٣ من الماء حتى نقطة نهاية الفينول فثالين = H_2SO_4 50/N

$$0.004N = \frac{1}{50} \times \frac{20}{100} = N_P$$ عيارية

التركيز بمكافئ $CaCO_3$:

$(P) = 50 \times 0.004$ جم/لتر

٢. 100 سم[٣] من الماء حتى نقطة نهاية الميثيل أورانج = 20 سم[٣] + 15 سم[٣] من 50/N H_2SO_4

عيارية $N_M = \frac{1}{50} \times \frac{35}{100} = 0.007N$

التركيز بمكافئ $CaCO_3$:

$(M) = 50 \times 0.007$ جم/لتر = 0.35 جم/لتر = 350 ملجم/لتر

من (١)، (٢) $P < \frac{1}{2}M$ ، لذلك فإن القلوية تعود إلى أيونات OH^- ، CO_3^{2-}.

القلوية بسبب أيونات CO_3^{2-} = $2(P-M) = 2(350-200)$ (200−350) ملجم/لتر

= 300 ملجم/لتر = 300 جزء في المليون

القلوية بسبب أيونات OH^- = $(M-2P) = 2(200-350)$ (350−200) ملجم/لتر

= 50 ملجم/لتر = 50 جزءاً في المليون

٣

المواد المذابة



١ـ٣ الأكسجين المذاب

الأكسجين قليل الذوبان في الماء. كمية الأكسجين في الماء تعتمد على النشاط الكيماوي والبيولوجي الذي يحدث في الماء. إذابة الأكسجين المذاب في الماء عند درجات الحرارة والضغط تكون طبقاً لقانون هنري.

تعيين الأكسجين المذاب يتم بأي من الطريقتين الآتيتين:

- طريقة المعايرة باليود Iodometric Method.
- طريقة ونيكلر Winkler's Method.

١ـ١ـ٣ تعيين الأكسجين المذاب بواسطة المعايرة باليود

هذه الطريقة مبنية على حقيقة أن الأكسجين المذاب في الماء يؤكسد أيوديد البوتاسيوم وتنطلق كمية مكافئة من اليود. اليود الحر المنطلق تتم معايرته بواسطة محلول هيبو عياري باستخدام النشا ككاشف. ولكن نظراً لأن الأكسجين في الماء يكون في حالة جزيئية ويكون غير قادر على التفاعل مع KI، لذلك فإنه يستخدم حامل للأكسجين مثل أيدروكسيد المنجنيز $Mn(OH)_2$ يتم تحضيره بواسطة تفاعل $MnSO_4$ مع KOH.

$$MnSO_4 + 2KOH \longrightarrow Mn(OH)_2 + K_2SO_4$$

$$2Mn(OH)_2 + O_2 \longrightarrow 2MnO(OH)_2 \text{ (Basic Magnetic Oxide)}$$

$$2Mn(OH)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + 2H_2O + [O]$$

$$2KI + H_2SO_4 + [O] \longrightarrow K_2SO_4 + H_2O + I_2$$

لذلك، فإن اليود الذي تم إطلاقه بكمية مكافئة يتم معايرته مقابل محلول الهيبو.

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaCl$$

بعض مصادر المياه تحتوي على النترات والكبريتات. وهذه يمكن كذلك أن تؤكسد أيوديد البوتاسيوم وبذلك فإن وجودها يمكن أن يعطي نتائج غير صحيحة. لذلك فإنه قبل إضافة KI، فإنه يلزم التخلص منها أو تحللها. عادة يستخدم أزيد الصوديوم Sodium Azide لتحلل النترات والكبريتات.

الطريقة

١. **تحضير محلول كبريتات المنجنيز:** يتم ذلك بإذابة 400 جم من $MnSO_4$ في لتر واحد من الماء المقطر.

٢. **تحضير محلول الأيوديد القلوي Alkaline Iodide:** يتم ذلك بإذابة 150 جم من KI + 500 جم من NaOH، 20 جم من NaN_2 في لتر واحد من الماء المقطر.

٣. **تحضير محلول الهيبو:** يتم ذلك بإذابة 2.48 جم من $Na_2S_2O_3$ في لتر واحد من الماء المقطر لتحضير N/100 من محلول الهيبو.

٤. **معايرة عينة المياه:** كمية معينة من الماء (حوالي 50 سم٣) يتم وضعها في قنينة ذات غطاء محكم مع تجنب الالتصاق بالهواء. يضاف 2 سم٣ من محلول $MnSO_4$ بواسطة سحاحة، مع غمر الطرف جيداً أسفل السطح. بالمثل كذلك يتم إضافة 2 سم٣ من محلول اليود القلوي. يتم غلق القنينة بالسدادة ويتم رجها جيداً. الرواسب بنية اللون يتم إذابتها في أقل كمية من HCl. 100 سم٣ من هذا المحلول الرائق يتم سحبها بالسحاحة ومعايرتها بواسطة محلول الهيبو N/100 باستخدام النشا ككاشف، نقطة النهاية هي اختفاء اللون الأزرق.

على فرض أن V سم٣ هو حجم محلول الهيبو المستخدم.

الحسابات

$$N_2V_2 \text{ (في الماء } O_2) = N_1V_1 \text{ (الهيبو)}$$

$$100 \times N_2 = V_1 \times \frac{1}{100}$$

$$\therefore N_2 = \frac{V_1}{10000}$$

تركيز الأكسجين المذاب = N_2 × مكافئ الأكسجين

= $8 \times \frac{V_1}{10000}$ جم/لتر = $1000 \times 8 \times \frac{V_1}{10000}$ ملجم/لتر

= $0.8V_1$ جزء في المليون

٢-١-٣ الأكسجين الحيوي المطلوب Biochemical Oxygen Demand

عند وجود مادة عضوية قابلة للتحلل البيولوجي في الماء، فإن الكائنات الحية الدقيقة تتغذى على تلك المخلفات وتحللها (تفتتها) إلى مركبات عضوية أو غير عضوية بسيطة. إذا حدث هذا التحلل في وجود الأكسجين أي أنه تحلل هوائي Aerobically فإنه تتكون مواد غير منفرة وثابتة.

$$\text{مادة عضوية} + O_2 \xrightarrow{\text{كائنات دقيقة}} CO_2 + H_2O + \text{منتجات مستقرة أخرى}$$

على الجانب الآخر في حالة عدم توفر الأكسجين الكافي، فإن التحلل يحدث لاهوائياً Anaerobically. الكائنات الحية الدقيقة المسبب لتحلل المواد العضوية بدون وجود الأكسجين تختلف عن تلك البكتريا الهوائية وتنتج مواد منفرة بما فيها H_2S ، NH_3 ، CH_4.

كمية الأكسجين اللازمة للكائنات الحية الدقيقة لأكسدة المخلفات العضوية هوائياً تسمى "الأكسجين الحيوي المطلوب" Biochemical Oxygen Demand (BOD). المختصر BOD للمياه الخام يبين درجة وجود المواد العضوية، حيث تكون درجة المعالجة اللازمة لجعلها آمنة للاستخدام. في حالة عدم وجود BOD في المياه المعالجة فإن هذا يعني خلوها من أي مواد عضوية عالقة أو جذابة.

تعيين الأكسجين الحيوي المطلوب BOD

المياه الملوثة تستمر في امتصاص الأكسجين لعدة أشهر، حتى تمام الأكسدة، لذلك فإنه غير مناسب من الناحية العملية لتعيين أقصى أكسجين حيوي مطلوب الذي يتطلب فترة زمنية ممتدة. نتيجة لذلك فقد أصبح الأداء القياسي هو ببساطة قياس الأكسجين خلال مدة قصيرة أي لمدة خمسة أيام. هذا ما يعرف بـ"اختبار الأكسجين الحيوي المطلوب في خمسة أيام" BOD_5-Test. BOD_5 هو الكمية الإجمالية للأكسجين المستهلك بواسطة الكائنات الحية الدقيقة أثناء الخمسة أيام الأولى للتحلل البيولوجي.

في أبسط أشكاله يتضمن تعيين BOD_5، تخفيف حجم معلوم من عينة الماء بحجم معلوم من الماء النقي، المعروف مسبقاً محتواه من الأكسجين. يتم حفظ هذا لمدة خمسة أيام عند 20°م في قنينة مغلقة، بعيداً عن الضوء. يتم قياس الأكسجين المذاب بعد فترة

تحضين. الفرق بين المحتوى الأصلي من الأكسجين والمحتوى المتبقي من الأكسجين سيظهر الأكسجين المستهلك بواسطة عينة الماء في خمسة أيام لأكسدة المادة العضوية الموجودة في عينة الماء. لذلك فإن BOD_5 يعبر عنها بالآتي:

BOD_5 = الفقد في الأكسجين ملجم/لتر × معامل التخفيف

٣ـ١ـ٣ تعيين الأكسجين الكيميائي المطلوب

Chemical Oxygen Demand (COD)

رغم أن اختبار الأكسجين الحيوي BOD قابل للتطبيق بالنسبة للمخلفات العضوية، إلا أنه توجد كثيراً من السلبيات. مواد عضوية معينة تكون غير قابلة للتحلل البيولوجي وبذا توجد نتائج خاطفة عن حالة قلة المواد العضوية الموجودة ذلك لأن BOD لعينات مثل هذه المياه ستكون منخفضة. في هذه الحالة فإن الأكسجين الكيماوي المطلوب COD سوف يظهر المحتوى الحقيقي من المواد العضوية الموجودة. في هذه الحالة فإن أكسدة المواد العضوية تتم كيميائياً.

COD هي كمية الأكسجين المطلوب لأكسدة المادة العضوية في عينة الماء بواسطة عامل أكسدة كيماوي قوي مثل $K_2Cr_2O_7$ أو $KMnO_4$.

تعيين COD بواسطة الداي كروميت

كمية معلومة من $K_2Cr_2O_7$ تتم إضافتها إلى كمية مقاسة من العينة ثم يتم غلي الخليط مع حامض الكبريتيك المركز. بعد الغليان يتم تعيين كمية $K_2Cr_2O_7$ التي لم تتفاعل بالمعايرة باستخدام محلول ملح موهر العياري Standard Mohr's Salt Solution باستخدام الفيريون Ferrion ككاشف.

الفرق بين الداي كروميت الموجود أصلاً والداي كروميت المتبقي بدون تفاعل هي كمية الداي كروميت التي استخدمت في أكسدة المادة العضوية.

٣ـ٢ ثاني أكسيد الكربون المذاب Dissolved CO_2

توجد في الماء كميات مختلفة من ثاني أكسيد الكربون. يمكن التقاط الماء لثاني أكسيد الكربون الموجود في الهواء الجوي أو الناتج عند التحلل اللاهوائي للمواد العضوية في قاع

المسطحات المائية والبحيرات. كذلك فإن المسطحات المستقبلة للمخلفات الحامضية يمكن أن تحتوي على كمية كبيرة من ثاني أكسيد الكربون.

٣-٢-١ تعيين المحتوى من ثاني أكسيد الكربون

يتم تعيين ثاني أكسيد الكربون بمعايرة عينة الماء بمحلول 10/N من كربونات الصوديوم مع استخدام كاشف الفينول فثالين. نقطة النهاية هي ظهور اللون القرنفلي.

في حالة استخدام 100 سم^3 من عينة الماء لكل معايرة، وأن حجم كربونات الصوديوم Na_2CO_3 المستخدمة أثناء المعايرة هو V سم^3 عندئذ:

$$\text{عيارية الماء اللازم لمعايرة } CO_2 = \frac{V}{1000}$$

$$\text{تركيز } CO_2 \text{ المذاب } = 22\times\frac{1}{1000} \text{ جم/لتر} = 22V \text{ ملجم/لتر} = 22V \text{ جزء في المليون}$$

٣-٣ الكلور الحر Free Chlorine

تعيين الكلور يكون ضرورياً في عينات المياه التي تمت معالجتها بالكلور أو بالهيبو كلورايت.

٣-٣-١ تعيين الكلور الحر

تقدير الكلور الحر مبني على أكسدة KI بواسطة الكلور الحر أي المعايرة باليود Iodometric Titration.

عند معالجة عينة الماء المحتوية على الكلور الحر بواسطة KI فإن الكلور الحر يؤكسده وينطلق اليود I_2 بكمية مكافئة. اليود المنطلق يتم معايرته بمحلول الهيبو مع استخدام النشا ككاشف.

$$2KI + Cl_2 \longrightarrow 2KCl + I_2$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_7$$

$$I_2 + \text{نشا} \longrightarrow \text{مركب معقد شديد الزرقة}$$

نقطة النهاية هي اختفاء اللون الأزرق.

الطريقة

يتم سحب حجم معين من عينة الماء بواسطة سحاحة ووضعها في قنينة المعايرة (حوالي 50 سم³). يتم إضافة إلى هذا حوالي 10 سم³ من محلول KI. يتم وضع القنينة في الظلام لمدة خمس دقائق حتى انطلاق كل اليود I_2. عندئذ تتم المعايرة باستخدام محلول الهيبو 10/N باستخدام النشا ككاشف. بفرض أن حجم محلول الهيبو المستخدم في المعايرة هو V. عندئذ فإن:

$$\text{(عينة الماء) (50 × العيارية) = (محلول الهيبو)} \left(\frac{N}{50}\times V\right)$$

$$\text{العيارية} = \frac{N}{50\times50}\times V$$

$$\text{تركيز الكلور} = 35.5\times\frac{V}{2500}\ \text{ملجم/لتر} = 14.2V\ \text{جزء في المليون}$$

٤-٣ الكلوريدات المذابة Dissolved Chlorides

وجود الكلوريدات في المياه الطبيعية يكون بسبب صرف المخلفات الصناعية، مياه الصرف الزراعي، ووجود رواسب رسوبية بحرية ...إلخ.

يتم تعيين أيونات الكلوريدات بالترسيب بالمعايرة. عند إضافة محلول نترات الفضة $AgNO_3$ إلى عينة الماء في وجود K_2CrO_7 فإن الكلوريدات الموجودة فيها ترسب في كل كلوريد الفضة AgCl. بمجرد ترسيب كل الكلوريدات، فإن إضافة ولو نقطة واحدة من $AgNO_3$ زيادة ستعطي راسباً أحمر من كرومات الفضة. هذا هو مؤشر نقطة النهاية.

$$AgNO_3 + NaCl \longrightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

$$AgNO_3 + K_2CrO_4 \longrightarrow Ag_2CrO_4\downarrow \text{ أحمر أو قرنفلي } + 2KNO_3$$

الطريقة

يتم وضع 100 سم³ من عينة الماء في قنينة المعايرة. يتم إضافة 2–3 نقاط من K_2CrO_4.

تتم معايرة المحلول بواسطة محلول $AgNO_3$ 50/N حتى ظهور اللون الأحمر القرنفلي. بفرض أن حجم $AgNO_3$ المستخدم هو V سم³.

الحسابات

$$\left(\frac{1}{50}V\right)AgNO_3 \text{ محلول } = (100 \times \text{ كلوريد } N) \text{ عينة الماء}$$

$$\text{كلوريد } N = \frac{1}{50} \times \frac{V}{100} = \frac{V}{5000}$$

$$\text{تركيز أيونات الكلوريد } = 35.5 \times \frac{V}{5000} \text{ جم/لتر}$$

$$= 1000 \times 35.5 \times \frac{V}{5000} \text{ ملجم/لتر } = 7.1V \text{ جزء في المليون}$$

٣ـ٥ الأملاح الكلية المذابة Total Dissolved Solids (TDS)

المواد الصلبة المذابة تدل على مختلف أنواع الأملاح الموجودة في الماء. ولكن بعض المواد العضوية الموجودة تساهم كذلك في المواد الصلبة المذابة.

كمية المواد الصلبة المذابة في عينة الماء يمكن تعيينها بسهولة كراسب متبقي بعد تبخير المياه المرشحة.

الطريقة

يتم الوزن الدقيق لطبق تبخير تام الجفاف والنظافة. يتم وضع 100 سم^3 من عينة الماء فيه والتبخير للمحتويات بحرص حتى الجفاف. يتم وضع الطبق في فرن عند درجة حرارة حوالي 110–120 درجة مئوية لمدة نصف ساعة. يتم التبريد في المجفف Dessicator والوزن.

الحسابات

المواد الصلبة الكلية المذابة الموجودة في 100 سم^3 من الماء = وزن الطبق + الراسب المتبقي − وزن الطبق = W جم

$$\text{الأملاح الكلية المذابة TDS بالجزء في المليون } = 10^6 \times \frac{W}{100} = 10^4 W \text{ جزء في المليون}$$

٣ـ٦ السيليكا

تعيين المحتوى من السيليكا له أهمية كبيرة في مياه التغذية للغلايات ذلك لأن السيليكا تكون قشوراً صلبة Hard Scales في الغلايات.

الطريقة

يتم وضع 500 سم^3 من الماء في طبق من الخزف ثم إضافة 5–10 سم^3 من حامض HCl المركز. يتم التبخير حتى الجفاف ثم الوضع في فرن عند درجة حرارة 110–120 درجة مئوية لمدة حوالي ساعة. بعد ذلك يتم التبريد في مجفف Dissecator مع إضافة 10 سم^3 من حامض HCl المركز ثانياً ومع 50 سم^3 من الماء المقطر. يتم الغليان لمدة نصف دقيقة لإذابة كل الملوثات عدا SiO_2. يتم ترشيح المحلول خلال ورق ترشيح رقم 044 يتم حرق الرواسب وورق الترشيح في بوتقة موزونة. وزن المتبقي هو كمية السيليكا الموجودة في 500 سم^3 من الماء. بفرض أنه = W.

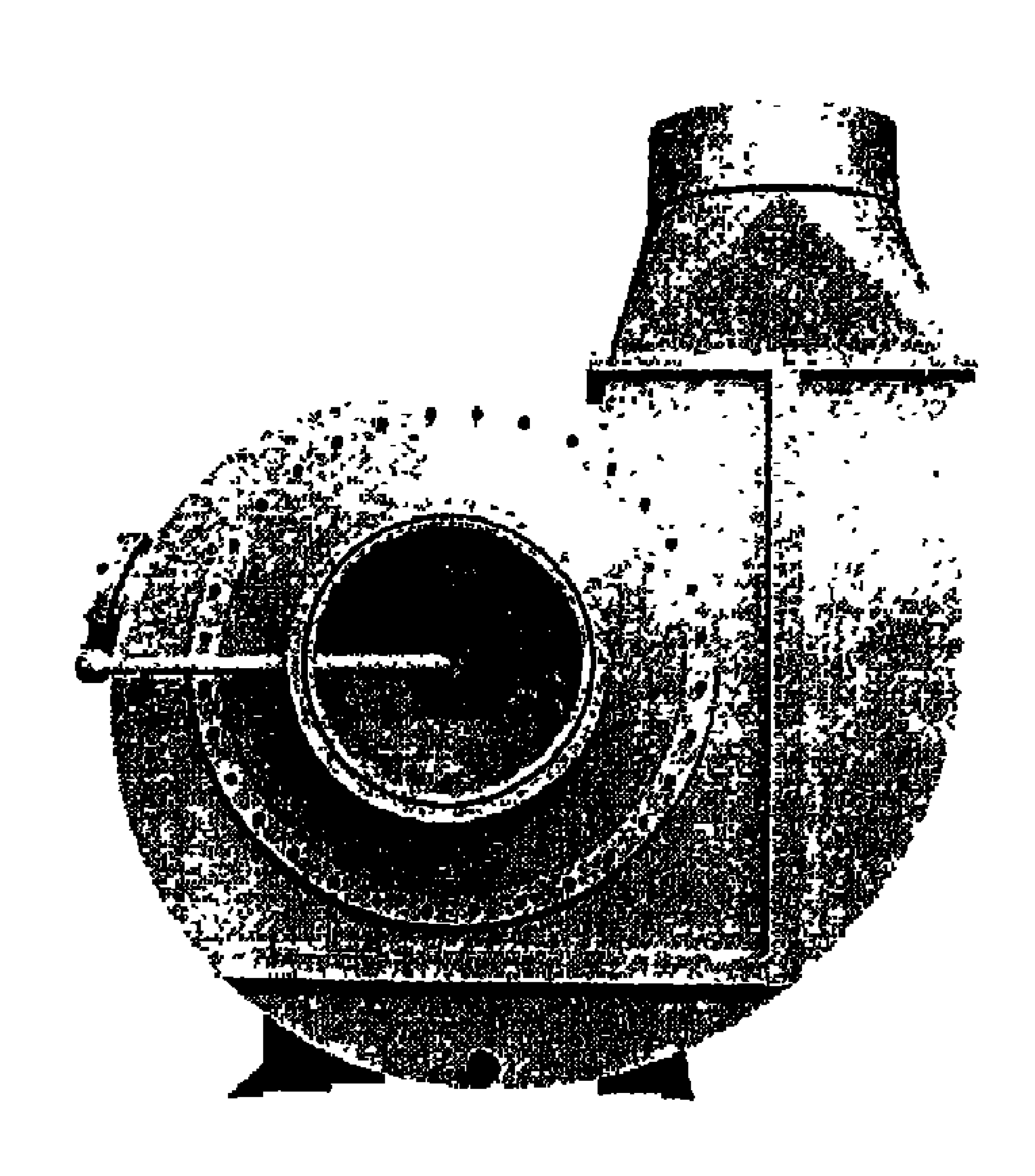
الحسابات

كمية السيليكا الموجودة في 500 سم^3 من الماء = W

كمية السيليكا بالجزء في المليون = $\frac{W}{100} \times 10^6 = 2\times10^3 W$ جزء في المليون

٤

مياه التغذية للغلايات



Boiler Feed Water

٤ـ١ مقدمة

في الصناعة الاستخدام الرئيسي للمياه هو للتبريد ولتوليد البخار هذا بجانب استخدامات أخرى. الماء المستخدم في التبريد ليس بحاجة أن يكون بنوعية عالية ولذلك يحتاج إلى معالجة قليلة. وأحياناً الإمداد بالمياه لأغراض التبريد يتم بدون أي معالجة.

على الجانب الآخر المياه اللازمة لتغذية الغلايات أي لإنتاج البخار يجب أن تكون ذات نوعية عالية الجودة ولذا تحتاج إلى عدة معالجات. ولكن في معالجة مياه التغذية للغلايات، فإن التخلص الكلي لكل الملوثات يكون غير مطلوب. حيث فقط تلك الملوثات التي تؤدي إلى المشاكل التي يجب التخلص منها أو أن تكون طبقاً للتركيزات الموصفة والمقبولة.

المياه غير المعالجة المحتوية على الملوثات يمكن أن تؤدي إلى المشاكل الآتية في الغلايات:

١. تكون قشور وحمأة راسبة Scale & Sludge.

٢. تآكل الغلاية.

٣. القصافة القلوية Caustic Embrittlement.

٤. الفوران والرغاوي Priming & Foaming

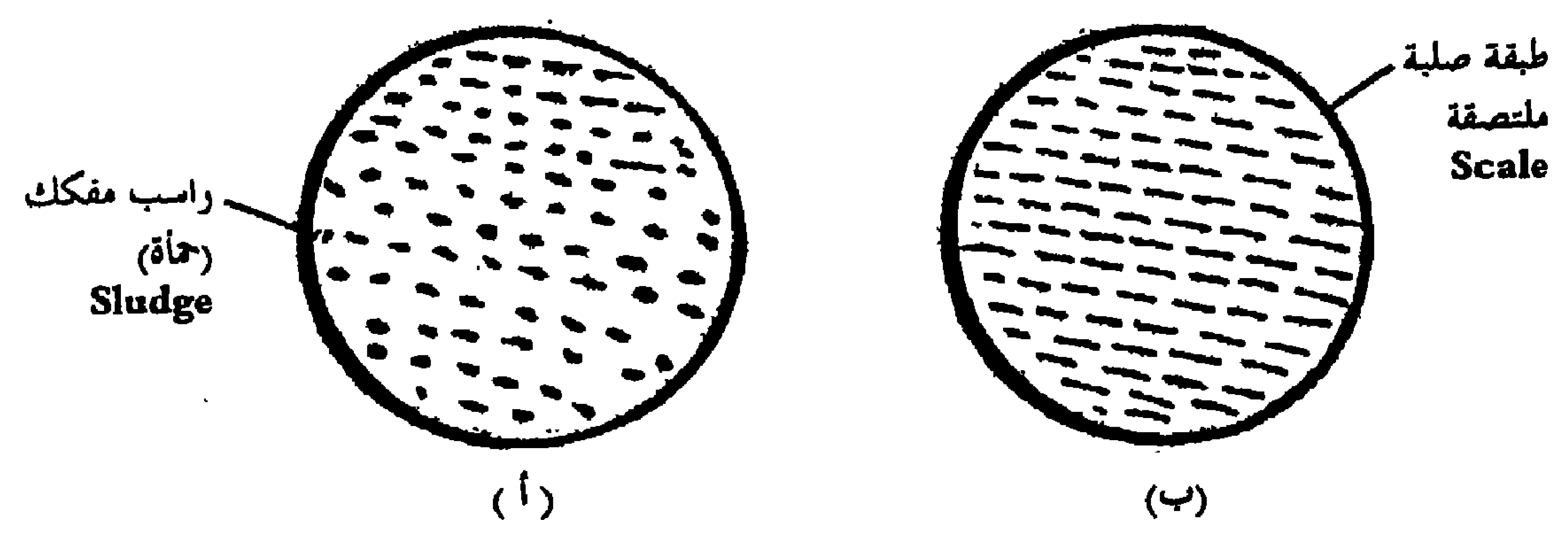
ستتم مناقشة كل تلك المشاكل بالتفصيل كالآتي:

٤ـ٢ تكون القشور والحمأة الراسبة

في الغلاية يتم تحويل الماء إلى بخار. عند استخدام المياه الحاملة للملوثات في توليد البخار، فإن تركيز المواد الصلبة المذابة يزداد باضطراد بسبب تبخر المياه. عند وصول التركيز إلى ما بعد نقطة التشبع، فإن المواد الصلبة المذابة تبدأ في الترسيب طبقاً لدرجة إذابتها، حيث الملح الأقل إذابة في الماء ينفصل عن الماء أولاً.

عند حدوث الترسيب للمواد الصلبة المذابة في شكل رواسب غير ملتصقة ومفككة، أو في شكل رواسب أو طين غروي Slime وهذه تسمى "الحمأة" Sludge. ولكن إذا كونت

الترسيبات طبقة تغطية صلبة وملتصقة على الحوائط الداخلية للغلايات فإن هذه تسمى "قشور" Scales.



شكل ٤-١: (أ) الحمأة، (ب) طبقة صلبة ملتصقة

بالنسبة لترسيب القشور والحمأة:

- الناتج الأيوني للملح يزيد عن منتج إذابته ولذلك يحدث الترسيب.
- ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى التفاعلات التي ينتج عنها مواد غير مذابة.

الأملاح المسئولة عن تكوين القشور الصلبة الملتصقة على السطح الداخلي للغلاية والطين الغروي هي $CaCO_3$ ، $CaSO_4$ ، $Mg(OH)_2$ ، MgCl ، SiO_2 ...إلخ. مواد مثل $CaSO_4$ تقل إذابتها مع انخفاض درجة الحرارة مكونة قشوراً صلبة، طيناً غروياً على الأسطح الساخنة في المناطق الأكثر برودة. ولكن في حالة زيادة الإذابة مع زيادة درجة الحرارة، فإن المادة سوف تكون قشوراً على السطح الأبرد والطفل الغروي في المناطق الأكثر سخونة.

رغم أن تكون كل من القشور والحمأة غير مرغوب فيه ولكن تكون القشور أكثر خطورة مقارنة بالحمأة (الرواسب العالقة) والتي يمكن إزالتها بسهولة.

٤-٢-١ تكون الحمأة Sludge Formation

تتكون الحمأة (رواسب غير ملتصقة) بواسطة المواد ذات إذابة أعلى في الماء الساخن عن الماء البارد مثل $MgCO_3$ ، $MgCl_2$ ، $CaCl_2$ ، $MgSO_4$ ...إلخ.

السلبيات الناتجة عن تكون الحمأة

١. الإسراف في استهلاك الوقود

الحمأة هي موصل ضعيف للحرارة لذلك فإنها تميل إلى فقد كمية من الحرارة. الغلايات يجب تسخينها إلى درجات حرارة أعلى وذلك لاستمرار توفير الحرارة المطلوبة.

٢. خفض كفاءة الغلاية

تكون الحمأة يقلل من كفاءة الغلاية

٣. انسداد المواسير

تكون الحمأة يبطئ من عمليات تدوير المياه نظراً لأنها ترسب في أماكن مثل وصلات المواسير، فتحات الانسداد Plug Openings ...إلخ. زيادة تكون الحمأة قد يؤدي إلى انسداد المواسير.

منع تكون الحمأة

- يمكن منع تكون الحمأة باستخدام الماء اليسر لتغذية الغلاية.
- بالقيام بعملية التنظيف من آن إلى آخر أي إزالة جزء من الماء المركز واستبداله بمياه طازجة معالجة، وهذه تسمى Blow Down Operation، والماء اليسر الذي يضاف للوصول إلى الحجم المطلوب يسمى Make Up Water.

٤-٢-٢ تكون القشور Scale Formation

القشور تلتصق بشدة على الأسطح الداخلية للغلايات ولذلك فإنه يكون من الصعب إزالتها. بعض من القشور يكون من الصلابة حيث لا يمكن إزالتها حتى باستخدام المطرقة أو الستيك.

السبب في ترسيب بعض المواد في شكل قشور وبعضها في شكل حمأة لم يتم توضيحها بما يكفي. طبقاً لـ Partridge عند تكون فقاعة من الماء وارتطامها على سطح ساخن للغلاية، فإن الأملاح الموجودة في المحلول ترسب على السطح ويتبخر الماء في شكل بخار. الفقاعات تتكون بحيث إن المادة الصلبة المترسبة على السطح ليس لديها أي فرصة ليتم كسحها وغسيلها وبدلاً من ذلك ترتطم بها فقاعة أخرى مرسبة مادة صلبة زائدة فوقها وهكذا

وبالتالي فإنه تكون النتيجة تكوين طبقة كثيفة ملتصقة على الحوائط الداخلية للغلاية.

تتكون القشور خلال:

- **تحلل البيكربونات**، حيث عند تسخين المياه المحتوية على البيكربونات في الغلاية، فإن البيكربونات الموجودة تتحول إلى الكربونات غير الذابة.

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

- **تحلل أملاح المغنسيوم**، حيث أملاح المغنسيوم المذابة يحدث لها تحلل Hydrolysis مكونة رواسب من $Mg(OH)_2$.

$$MgCl_2 + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 \text{ (قشور لينة) } + 2HCl$$

- **كبريتات الكالسيوم** مذابة في الماء البارد ولكن تقل الإذابة مع ارتفاع درجة الحرارة. ولذلك فإن $CaSO_4$ يحدث لها ترسيب لقشور صلبة على الأجزاء الساخنة من الغلاية. $CaSO_4$ هي السبب الرئيسي لتكوين القشور في غلايات الضغط العالي.

- وجود السيليكا: الأملاح ذات الإذابة القليلة في الماء البارد مثل سيليكات الكالسيوم وسيليكات المغنسيوم، ولكنها لا تذوب مطلقاً في الماء الساخن، حيث تكون رواسب تلتصق بشدة على السطح الداخلي للغلاية ويكون من الصعب إزالتها.

سلبيات تكون القشور

١. **الاستهلاك الزائد في الوقود**: بسبب التوصيل الحراري المنخفض للقشور، فإن الحرارة المنبعثة في الغلايات لا تنتقل بكفاءة إلى الماء. لذلك فإنه يلزم توفير حرارة أكثر لاستمرار الإمداد بالبخار بما يؤدي إلى إسراف في استخدام الوقود.

٢. **التخيش Bagging**: التشوه في مادة الغلاية يعرف بـ"التخيش". التسخين الزائد Superheating للغلايات يؤدي إلى تشوه مادة الغلاية. بسبب التسخين الزائد يحدث تفاعل سريع بين الماء والحديد عند درجة الحرارة العالية، بما يسبب ترقيق Thinning لمادة الغلاية.

$$3Fe + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$$

٣. خطر الانفجار: التمدد غير المتساوي للقشور يمكن أن يؤدي إلى تشقق القشور. ألواح الصلب ذات درجة الحرارة الزائدة تلتصق بمياه الغلاية. هذا يسبب تكون كمية ضخمة من البخار فجأة، بما ينتج عنه ضغط مرتفع داخل الغلاية. عندما لا تكون مادة الغلاية قوية بما يكفي لتحمل الضغط، فإنها تنفجر.

إزالة القشور Removal of scales

- القشور اللينة يتم إزالتها بكاشطة أو بفرشة سلك.
- القشور الهشة أو الصلبة يمكن إزالتها بإعطاء صدمات حرارية أي تسخين الغلاية ثم فجأة التبريد بالماء البارد.
- كذلك يمكن إذابة القشور في كيماويات معينة وبذا يمكن إزالتها بالماء. فمثلاً قشور $CaCO_3$ يمكن إذابتها باستخدام HCl بتركيز 5–10٪. بالمثل يمكن كذلك استخدام إيديتا EDTA لإذابة أملاح الكالسيوم، والتي تكون معها مركبات معقدة مذابة.

منع تكوين القشور

يمكن خفض تكوين القشور بتعريض مياه التغذية للغلايات لمعالجات معينة والتي يمكن أن تكون:

١. معالجة خارجية: والتي تشمل إزالة عسر الماء.

٢. معالجة داخلية: المعالجة الداخلية لمياه التغذية للغلايات تعني معالجة الماء في الغلاية نفسها. وهذا يتضمن الإضافة المباشرة لكيماويات معينة إلى الماء لإزالة الأملاح المسببة لتكوين القشور، أما بالترسيب لهذه الأملاح في شكل آخر أو بتحويل هذه الأملاح إلى مركبات معقدة مذابة في الماء والتي تظل مذابة في الماء وبذا لا تكون قشور. المعالجة الداخلية عادة تسمى "تنحية الأيونات" Sequestration. تنحية الأيونات هي العملية التي يتم فيها منع الأيونات لأداء خواصها العادية، إما بتحويلها إلى شكل آخر، وإما بتكوين معقد مع مركب

آخر. الكيماويات التي تضاف لإحداث هذه التنحية للأيونات تشمل عوامل تنحية الأيونات:

الطرق المستخدمة في المعالجة الداخلية للماء هي:

- الإعداد أو التهيئة الغروية Colloidal Conditioning.
- تهيئة الكربونات Carbonate Conditioning.
- تهيئة الفوسفات Phosphate Conditioning.
- تهيئة كالجون Calogon Conditioning.

أ) التهيئة الغروية *Colloidal Conditioning*

يمكن خفض تكوين القشور بإدخال مواد غروية Colloidal مثل الغراء، التنين Tannin، الكيروسين ...إلخ إلى مياه الغلاية. تلك المواد تعمل كطبقات تغطية للحماية. فهي تغلف الجسيمات الصغيرة من أملاح تكوين القشور وتمنع تلاصقها وترويبها. لذلك، فإن الأملاح هذه تظل كرواسب مفككة وغير ملتصقة وفي شكل حمأة التي يمكن إزالتها بمجرد عملية إزالة جزء من الماء المركز Blow Down. هذه العملية مناسبة لغلايات الضغط المنخفض.

ب) الإعداد أو تهيئة بالكربونات *Carbonate Conditioning*

لترسيب الملح، فإن الحاصل الأيوني Ionic Product لأيونات هذا الملح يجب أن تزيد عن حاصل الإذابة Solubility Product. لذلك، فإنه لترسيب $CaCO_3$ فإن حاصل أيوناته Ca^{2+}، CO_3^{2-} يجب أن يزيد حاصل الإذابة. بالمثل لترسيب $CaSO_4$ فإن الحاصل الأيوني Ca^{2+}، SO_4^{2-} يجب أن يزيد حاصل الإذابة لـ $CaSO_4$. لذلك فإن ترسيب $CaSO_4$ يمكن منعه بإزالة Ca^{2+} من المحلول بحيث أن الحاصل الأيوني لا يزيد عن حاصل الإذابة. إحدى الطرق لعمل هذا، هي تهيئة الكربونات حيث يضاف Na_2CO_3 إلى مياه الغلاية. يمكن تمثيل التأين بالآتي:

$$CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$

عند إضافة $NaCO_3$ ، فإن نسبة تركيز أيونات الكربونات إلى أيونات الكبريتات تزداد عن نسبة حاصل إذابة $CaCO_3$ إلى تلك لحاصل إذابة $CaSO_4$.

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} > \frac{K_{CaCO_3}}{K_{CaSO_4}} = K'$$

حيث K_{CaCO_3} تمثل حاصل إذابة $CaCO_3$ ، $CaSO_4$ على التوالي. مما سبق يتضح أنه إذا كان $[CO_3^{2-}] > K'[SO_4^{2-}]$ عندئذ فإن الذي يرسب هو فقط $CaCO_3$ بالتفضيل على $CaSO_4$ ، ذلك لأن حاصل إذابة $CaSO_4$ لم يتم الوصول إليه تحت هذه الظروف. لذلك، فإن ترسيب قشور $CaCO_3$ سوف يتم منعها. الحمأة التي تتكون بسبب $CaCO_3$ يمكن إزالتها بصرف جزء من الماء Blow Down.

$$Na_2CO_3 + CaSO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4 + CaSO_4$$

جـ) التهيئة بالفوسفات *Phosphate Conditioning*

في غلايات الضغط المنخفض، فإن التهيئة بالكربونات بإضافة $NaCO_3$ تكون مقبولة، ولكن عند الضغوط العالية، فإن CO_3^{2-} يحدث لها تحلل مكونه OH' .

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH'$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2O + CO_2 + OH'$$

لذلك، فإن تركيز CO_3^{2-} ينخفض ولا ترسب أملاح $CaCO_3$. كذلك، فإن هذا يحتمل أن يؤدي إلى القصافة القلوية Caustic Embitterment. في هذه الحالات يكون من المفضل ترسيب Ca في شكل أكثر مركبات الكالسيوم عدم إذابة أي $Ca(PO_4)_2$ ويتم ذلك بإضافة $Na_3(PO_4)_2$.

$$3CaSO_4 + 2Na_2PO_4 \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_2 + 3NaSO_4$$

كذلك، مع استمرار الزيادة من PO_4^{3-} أكثر من SO_4^{2-} ، لتنشيط التفاعل جهة اليمين أي أن نسبة تركيز أيونات الفوسفات إلى أيونات الكبريتات تزيد عن حاصل إذابة $Ca_3(PO_4)_2$ إلى $CaSO_4$ ، بإضافة فوسفات الصوديوم.

$$\frac{[PO_4^{3-}]^{2/3}}{[SO_4^{2-}]} > \frac{[K_{Ca(PO_4)_2}]^{2/3}}{K_{CaSO_4}} = K'$$

لذلك، طالما أن $[PO_4^{2-}]^{2/3} > K'[SO_4^{2-}]$ ، فإن الذي يرسب هو فقط $Ca_3(PO_4)_2$

ذلك لأن حاصل إذابة $CaSO_4$ لا يمكن زيادته بالحاصل الأيوني Ionic Product تحت هذه الظروف. حمأة $Ca_3(PO_4)_2$ يتم إزالتها بعملية صرف جزء من المياه.

كذلك، فإن الكالسيوم يمكن فقط ترسيبه عند رقم هيدروجيني 9.5 pH أو أعلى. أملاح الفوسفات الرئيسية المستخدمة في الإعداد أو التهيئة الغروية هي:

أ) NaH_2PO_4 Sodium Dihydrogen Phosphate (Acidic).

ب) Na_2HPO_4 (قلوي ضعيف) Disodium Hydrogen Phosphate.

جـ) Na_3PO_4 (قلوي) Trisodium Phosphate.

الاختيار الصحيح لملح الفوسفات يتوقف على قلوية مياه التغذية للغلاية. فمثلاً، إذا كانت قلوية ماء الغلاية منخفضة، فإنك تستخدم Na_3PO_4 ذلك لأنه الأكثر قلوية. ولكن إذا كانت القلوية عالية جداً عندئذ يتم استخدام NaH_2PO_4.

د) تهيئة كالجون *Calogon Conditioning*

كالجون هو الاسم التجاري لمادة Sodium Hexameta Phosphate فهو يكون مركبات معقدة مع القشور Scales حيث يتكون الملح الذي فيه يكون Ca^{2+} متحجراً بواسطة الفوسفات، حتى ولو كان موجوداً بكميات صغيرة جداً. المركب المعقد الذي يتكون يكون مذاباً في الماء ولذا يظل في الشكل المذاب بدون إحداث أي أضرار للغلاية.

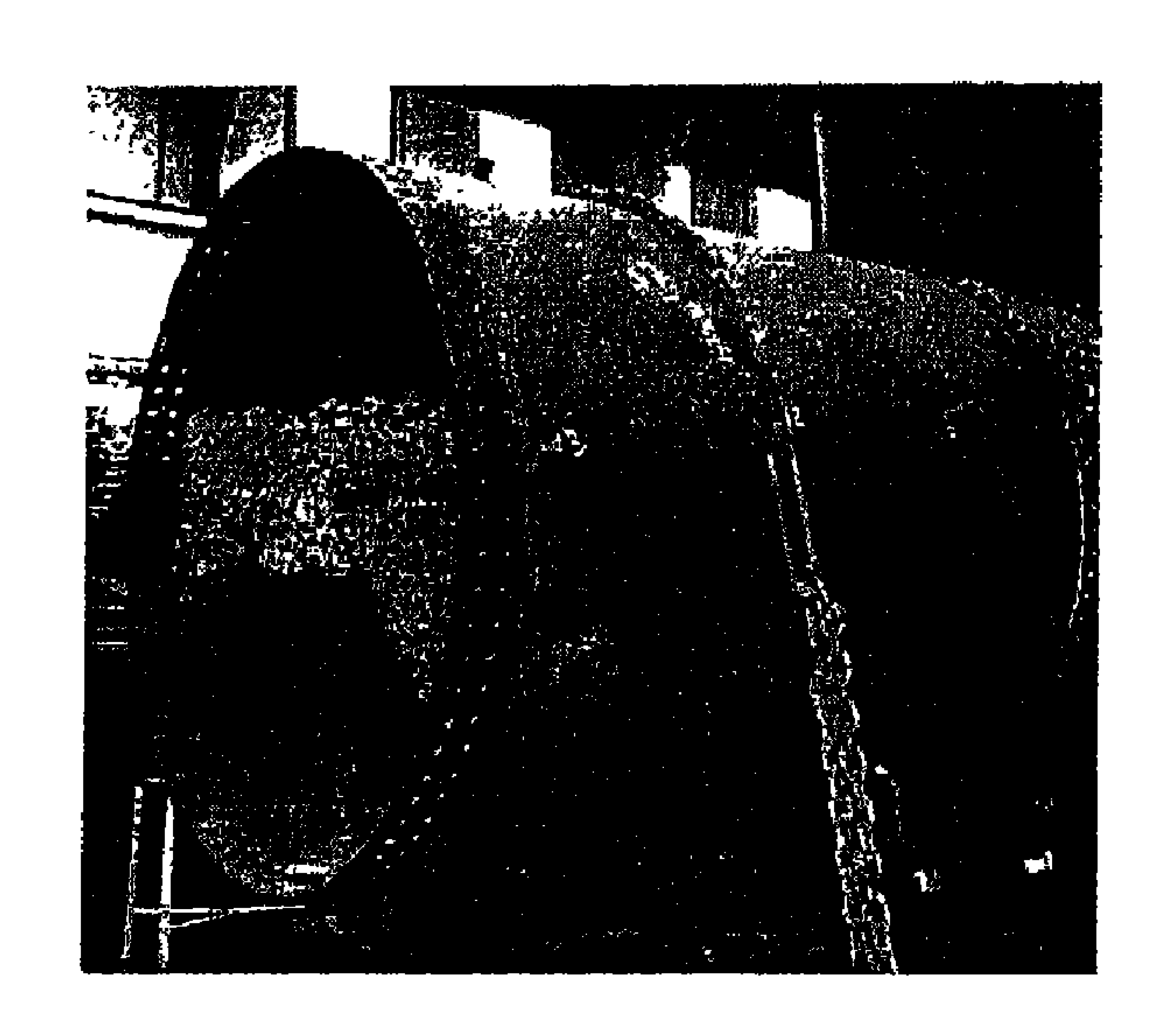
$$Na_2\left[Na_4(PO_3)_6\right] \longrightarrow 2Na^+ + \left[Na_4P_6O_{18}\right]^{2-}$$

$$2CaSO_4 + \left[Na_4P_6O_{18}\right]^{2-} \longrightarrow \left[Ca_2P_6O_{18}\right]^{2-} + 2Na_2SO_4$$

ولكن هذه المعالجة لا يمكنها منع تكوين ترسيبات أكسيد الحديد والنحاس، والتي يمكن منع حدوثها بإضافة إيديتا أو أحد أملاحه من الصوديوم Trylon B إلى مياه الغلاية. إيديتا EDTA يمكنه الارتباط مع كاتأيونات أملاح القشور مكوناً أملاح معقدة مذابة.

٥

تآكل الغلاية



Boiler Corrosion

٥-١ تآكل الغلاية Boiler Corrosion

تآكل الغلاية يعني التلف لمعدن الغلاية بسبب عدوانية كيماويات معينة على سطح المعدن، بما ينتج عنه تكوين مركبات مثل الأكاسيد، والكبريتيدات Sulphides ...إلخ. عندئذ فإن معدن الغلاية يذوب ويصدأ، وهذا يقلل من عمر الغلاية.

عموماً، يحدث التآكل في حالة دخول حديد Fe مادة الغلاية إلى الماء في شكل أيونات الحديد Fe^{2+} التي تتحد مع جزيئات الماء مكونة أيدروكسيد الحديدوز والذي يتفاعل مع الأكسجين مكوناً أكسيد الحديديك $Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$ أو الصدأ.

$$Fe^{2+} + 2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 \longrightarrow 2[Fe_2O_3 \cdot 2H_2O] \text{ الصدأ}$$

٥-٢ أسباب تآكل الغلاية

الأسباب الرئيسية لتآكل الغلاية هي:

- وجود الأكسجين المذاب.
- وجود ثاني أكسيد الكربون المذاب.
- وجود الأحماض المعدنية.

٥-٢-١ وجود الأكسجين المذاب

الأكسجين المذاب هو السبب الرئيسي لتآكل الغلاية. عند درجة الحرارة العادية يوجد حوالي 8 ملجم/لتر من الأكسجين المذاب في الماء. يدخل الأكسجين إلى الماء خلال مياه التغذية الخام للغلاية Make Up. عند تسخين الماء المحتوي على الأكسجين المذاب في الغلاية، فإن الأكسجين الحر ينطلق تحت ظروف درجة الحرارة العالية للغلاية مسبباً عدوانية على معدن الغلاية.

$$2Fe + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 2Fe(OH)_2$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$$

إزالة الأكسجين المذاب

يمكن إزالة الأكسجين بالوسائل الكيميائية أو الميكانيكية.

أ) الوسائل الكيميائية

يمكن إزالة الأكسجين بإضافة كميات محسوبة من كيماويات معينة مثل N_2H_4 ، Na_2S ، Na_2SO_3 حيث:

$$2Na_2SO_3 + O_2 \longrightarrow 2Na_2SO_4$$
$$Na_2S + O_2 \longrightarrow Na_2SO_4$$

ولكن كبريتات الصوديوم التي تكونت يمكن أن تتحلل عند الضغط العالي مكونة حامض Sluphurous Acid. وجد أن الهيدرازين هو المركب المثالي لإزالة الأكسجين المذاب ذلك لأن المنتجات هي الماء وغاز النيتروجين وهذه لا تكون منتجات ضارة.

$$\text{(هيدرازين)}\ N_2H_4 + O_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$$

حالياً يستخدم الهيدرازين على نطاق واسع لإزالة الأكسجين المذاب في غلايات الضغط العالي. رغم أن الهيدرازين النقي يعتبر مادة متفجرة وسائلاً قابلاً للاشتعال، ولكن المحلول المائي بتركيز 46٪ يكون آمناً للتداول حيث يستخدم في معالجة المياه. يتم إضافة كمية محسوبة من الهيدرازين. أي زيادة سوف تتحلل منتجة **Error! Objects cannot be created from editing field codes.** والذي يمكن أن يسبب التآكل لبعض السبائك، مثل النحاس ...إلخ، المستخدمة في أنابيب المكثف.

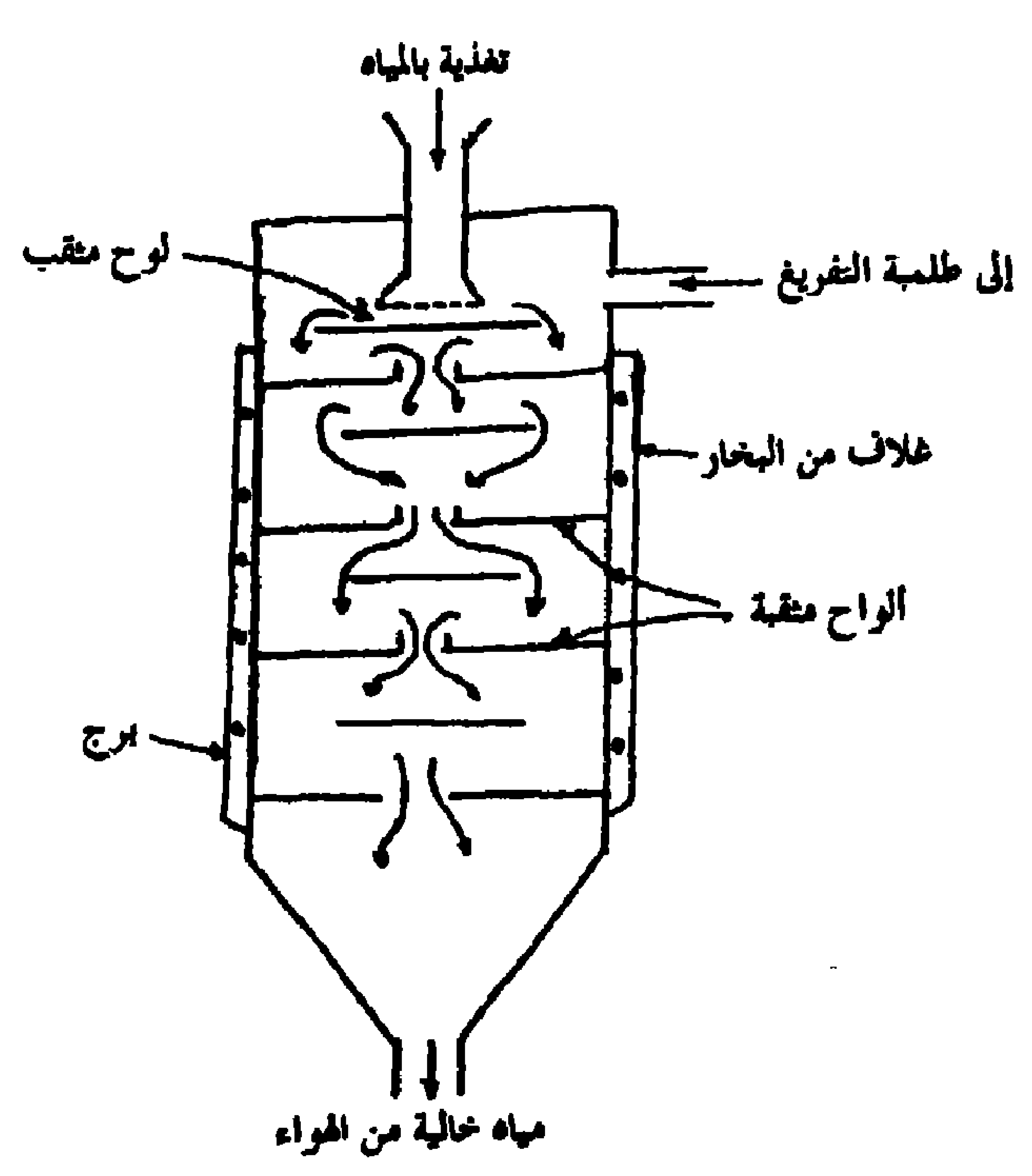
$$3N_2H_4 \longrightarrow 4NH_3 + N_2$$

ب) الوسائل الميكانيكية

الوسائل الميكانيكية لإزالة الأكسجين تستخدم قانون دالتون، والذي ينص على أن إذابة الغاز تتناسب مع الضغط وتتناسب عكسياً مع درجة الحرارة.

الإزالة الميكانيكية للهواء تشمل حقن مياه التغذية الساخنة، في شكل رشات رقيقة Fine Spray في غرفة مفرغة يتم تسخينها من الخارج بواسطة البخار. الغرفة تكون مجهزة

بصواني مثقبة لتوفير مساحة سطحية كبيرة. السطح الكبير المعرض، درجة الحرارة العالية، والضغط المنخفض، يقلل الإذابة للغاز، الماء الخالي من الأكسجين المذاب يتم جمعه عند القاع (شكل ٥-١).



شكل ٥-١: إزالة الهواء ميكانيكياً من المياه

٥-٢-٢ وجود ثاني أكسيد الكربون المذاب

ثاني أكسيد الكربون يذوب في المياه الخام ويتكون بتحلل البيكربونات المذابة عند الضغط العالي للغلاية.

$$Mg(HCO_3) \longrightarrow MgCO_3 + CO_2 + H_2O$$

ثاني أكسيد الكربون يكون حامض الكربونيك في وجود الماء والذي له عدوانية قليلة على مادة معدن الغلاية.

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2CO_3$$

إزالة ثاني أكسيد الكربون

إزالة ثاني أكسيد الكربون تشمل كذلك وسائل كيميائية أو ميكانيكية.

أ) الوسائل الكيميائية

الوسائل الكيميائية لإزالة CO_2 تشمل إضافة كمية محسوبة من NH_4OH.

$$2NH_4OH + CO_2 \longrightarrow (NH_4)_2CO_3 + H_2O$$

ولكن، إذا كان NH_4OH المستخدم يزيد عن الكمية المحسوبة، فإنه يمكن أن يكون عدوانياً على أنابيب الكثف المصنوعة من النحاس.

ب) الوسائل الميكانيكية

يزال ثاني أكسيد الكربون بطريقة مشابهة كما تم توضيحه لإزالة الأكسجين.

٥-٢-٣ وجود الأحماض المعدنية Presence Of Acids

الأحماض المعدنية الحرة الموجودة في ماء الغلاية، تتفاعل مع معدن الحديد كالآتي:

$$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCL_2 + H_2$$

$$FeCl_2 + 2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + 2HCl$$

$$Fe(OH)_2 + O_2 \longrightarrow 2[Fe_2O_3 \cdot 2H_2O]$$

لذلك فإن كمية صغيرة من HCl يمكن أن تؤدي إلى التآكل إلى حد كبير حيث إن HCl يتكون بعد ذلك كأحد المنتجات.

ولكن، معظم المياه الطبيعية تكون قلوية باستثناء المياه من مناطق المناجم أو المياه التي تلوث بالأحماض من مخلفات الصرف الصناعي. ولكن بعض الأملاح مثل $MgCl_2$ ...إلخ تطلق HCl بسبب التحلل المائي.

$$MgCl_2 + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2HCl$$

لذلك فإن HCl المنتج يتفاعل مع الحديد بما يعرض معدن الغلاية للتآكل. لذلك فإنه إذا كانت المياه حامضية، فإنه يتم إضافة كمية محسوبة من القلوي لمعادلة الحامض.

٥-٣ القصافة القلوية Caustic Embitterment

تآكل الغلاية الذي يحدث بسبب وجود مياه ذات قلوية عالية في الغلاية تعرف بالقصافة القلوية. تصبح مادة المعدن للغلاية ذات قصافة أي هشة بسبب تراكم المادة الكاوية (القلوية).

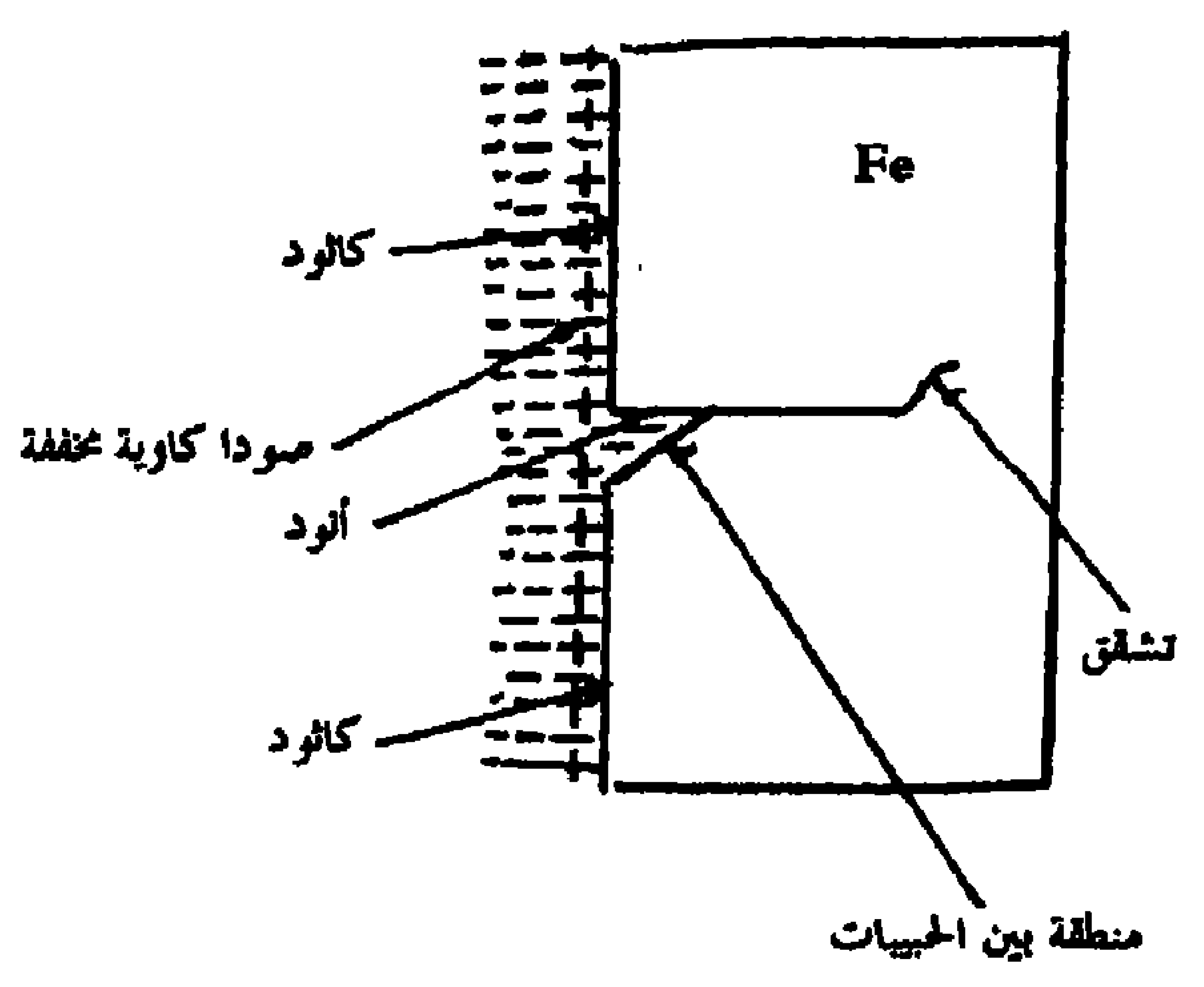
أثناء إزالة عسر المياه بطريقة الجير–الصودا Soda-Lime فإنه تستخدم كمية زائدة قليلاً من Na_2CO_3 للإزالة الكاملة لأملاح الكالسيوم والمغنسيوم. في الغلايات ذات الضغط المنخفض تكون المعالجة باستخدام Na_2CO_3 كافية إلى حد ما ولكن في حالة الغلايات ذات الضغط العالي فإن Na_2CO_3 الحرة الموجودة يحدث لها تحلل منتجة NaOH كالآتي:

$$Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow 2NaOH + CO_2$$

أيدروكسيد الصوديوم NaOH الذي يتكون مع القلوية الطبيعية للماء يجعل مياه الغلاية قلوية. يتسرب NaOH خلال الشقوق الشعرية، أماكن اللحام بالبرشام، الوصلات والانحناءات. تتبخر المياه ويزداد تركيز NaOH عند تلك النقط مع الوقت بسبب ضعف تدوير المياه عند هذه الأماكن. الصودا الكاوية تكون عدوانية على المساحات المحيطة، مثل الشقوق بين الحبيبات وذلك خلال تلك الشقوق الشعرية، وبذا يحدث التآكل لمادة الغلاية أو إذابة حديد الغلاية. هذا يسبب الهشاشة لأجزاء الغلاية، وخاصة عند الأجزاء ذات الإجهاد Stressed.

تظهر القصافة في الحالات الآتية:

- المواد المعرضة للإجهادات العالية أعلى من نقطة الخضوع.
- التركيز العالي لـ NaOH.
- وجود مركبات مثل سيليكات الصوديوم ...إلخ.



شكل ٥–٢: القصافة القلوية عند التشققات

يمكن شرح القصافة القلوية بتكوين خلية تركيز كالآتي:

الحديد المحاط بأيدروكسيد الصوديوم عالي التركيز يكون آنود ويتآكل، بينما الحديد المحاط بأيدروكسيد الصوديوم المخفف يكون كاثود ولا يتآكل. القلوي المركز يذيب الحديد في شكل Na_2FeO_2 Sodium Ferroate الذي يتحلل على مسافة قريبة من مكان تكوينه طبقاً للمعادلة الآتية:

$$3Na_2FeO_2 + 4H_2O \longrightarrow 6NaOH + Fe_2O_3 + H_2$$

كذلك تحدث إذابة للحديد أخرى بسبب إنتاج NaOH وإعادة ترسيب Fe_2O_3 طبقاً للمعادلة السابقة.

منع حدوث القصافة القلوية

يمكن منع حدوث القصافية القلوية بالآتي:

- استخدام فوسفات الصوديوم كعامل إزالة للعسر بدلاً من كربونات الصوديوم.
- إضافة سوائل أو تانين Tannin لماء الغلاية. وهذه تحدث انسداداً في التشققات الشعرية وبذا تمنع تسرب أيدروكسيد الصوديوم.
- يلاحظ أن مياه الغلاية المحتوية على كبريتات الصوديوم أو فوسفات الصوديوم تعيق حدوث القصافة القلوية بإحداث انسدادات في الشعيرات وبذا منع وصول محلول الصودا الكاوية إلى هذه النقط.
- نسبة تركيز $NaOH : Na_2SO_4$ تكون عند 1:1، 1:2، 1:3 لضغط التشغيل 10، 20، أعلى من 20 جوي على التوالي لمنع حدوث القصافة القلوية.

ولكن، وجود Na_2SO_4 يمكن أن يؤدي إلى تكون قشور من $CaSO_4$ ولذلك يكون من المفضل استخدام Na_2PO_4 بدلاً من Na_2SO_4 فهو 300 ضعف أكثر تأثيراً مقارنة بـ Na_2SO_4 في الحد من القصافة.

٤ـ٥ حمل البخار للماء والرغاوي Priming & Foaming

بسبب الغليان السريع جداً للماء في الغلاية، فإن البخار المتكون يمكن أن يصاحبه نقاط

صغيرة من الماء. نقاط الماء هذه تحمل مع البخار. ظاهرة تكوين البخار الرطب أي البخار المصاحب لنقاط الماء. تسمى "حمل البخار للماء" Priming أو الفوران.

تلوث البخار بالسائل يقدر بنسبة مئوية من وزن البخار، فمثلاً، إذا كان البخار يحتوي على 0.5٪ رطوبة، فإن نوعية البخار تكون 99.5٪.

١-٤-٥ سبب الفوران أو حمل البخار للماء

- السرعة العالية للبخار.
- المستوى المرتفع جداً للماء في الغلاية.
- الحاجة المفاجئة إلى البخار بما يؤدي إلى الانخفاض المفاجئ في ضغط خط البخار.
- عيوب في تصميم الغلاية.
- وجود ملوثات عالقة ومذابة في الغلاية.

٢-٤-٥ الرغاوي

هي تكون فقاعات صغيرة باستمرار على سطح الماء في الغلاية. تتكون الفقاعات عندما لا يكون هناك فرق في تركيز المذيب أو المادة العالقة بين الطبقة السطحية ومعظم السائل. أي مادة تعمل على خفض الجذب السطحي للماء ستتجمع عند السطح وبذا يزداد الاستعداد لتكوين الرغاوي للسائل مثال، الزيوت والشحوم. المواد التي تزيد اللزوجة للطبقة السطحية تزيد كذلك من الاستعداد لحدوث الرغاوي.

سلبيات حمل البخار للماء (الفوران) والرغاوي

حمل الماء مع البخار وكذلك الرغاوي عادة يتم في وقت واحد. وهذا غير مرغوب فيه ذلك لأن نقاط الماء تحمل معها بعض الملوثات العالقة والمذابة الموجودة في مياه الغلاية. وهذه تحمل مع البخار إلى وحدة التسخين الفائق Super heaters أو إلى ريش التربينات، حيث ترسب عند تبخر المياه. الرواسب تقلل من كفاءة التربينات وذلك بإعاقة تدفق البخار.

- جزء من الأملاح الجافة يمكن أن يحمل مع البخار ويرسب على محابس المحرك بما يقلل من عمره الافتراضي.

- وجود نقاط الماء في البخار يمكن أن يؤدي إلى التآكل في نهايات مدخل البخار لوحدة التسخين الفائق.
- ارتفاع عمود الماء يصعب قياسه بدقة بسبب وجود الرغاوي بما يسبب صعوبة في صيانة غلاية الضغط.

منع حدوث حمل الماء مع البخار Priming

يمكن حدوث حمل الماء مع البخار بالآتي:

- خفض منسوب سطح الماء.
- خفض سرعات البخار يقلل من محتوى البخار من الرطوبة
- كفاءة إزالة العسر والترشيح لمياه التغذية للغلاية بما يقلل من الملوثات المذابة والعالقة.
- التصميم الجيد للغلاية المجهز بتجهيزات تنقية البخار

منع حدوث الرغاوي Foaming

يمكن تجنب الرغاوي بالآتي:

- إضافة الكيماويات المزيلة للرغاوي Antifoaming: تعمل الكيماويات المزيلة للرغاوي بتثبيط خفض الجذب السطحي. فمثلاً مادة إزالة الرغاوي من البولي آميد Polyamide Antifoamers تغير الجذب السطحي SurfaceTension وتؤدي إلى تكوين فقاعات ضخمة غير مستقرة. عوامل تثبيط الرغاوي يمكن أن تقلل الرغاوي بمجرد الأداء الميكانيكي. فمثلاً، فإن زيت الخروع المنتشر على سطح الماء يمنع تكوين الرغاوي.
- إزالة الزيت من ماء الغلاية يمنع حدوث الرغاوي كذلك. الزيت والشحم يمكن إزالته بإضافة مروب مثل ألومينات الصوديوم أو كبريتات الحديدوز ...إلخ.

إزالة السيليكا Removal of Silica

وجود السيليكا في مياه التغذية للغلاية يمكن أن يسبب العديد من المشاكل والتي تشمل:

- السيليكا تكون قشوراً قوية ملتصقة ذات مقاومة حرارية مع الكالسيوم والمغنسيوم. مع الألومنيوم تكون صوديوم ألومينو سليكيت Sodium Amino Silicate أو يمكن أن تكون السيليكا قشوراً مكونة من السيليكا فقط.
- في الغلايات عالية الضغط تحمل السيليكا مع البخار وترسب على ريش التربينات.

تزال السيليكا من مياه التغذية للغلايات بالطريقة الآتية:

- باستخدام كبريتات الحديدوز أو ألومينات الصوديوم كمادة ترويب. فهي تعمل في شكل $Fe(OH)_2$ أو $Mg(OH)_2$ ، $Al(OH)_3$ والذي يحتجز الملوثات الدقيقة الغروية والعالية بما فيها الزيت والسيليكا.
- باستخدام مبادل آن أيوني عالي القلوية. يتم أولاً إزالة ملوحة المياه بالمرور خلال مبادلات آن أيونية وكاتأيونية والتي تزيل السيليكا في شكل H_2SiO_3. عادة يتم خفض المحتوى من السيليكا إلى جزء من الجزء في المليون.
- حامض السيليكا H_2SiO_3 ضعيف التأين جداً ولا يزال بالمرور خلال مبادل آن أيوني ضعيف القلوية. البديل هو حامض فلوروسيليسيلك H_2SiF_6 الذي هو شديد التأين ويمكن إزالته بالمرور خلال مبادل آن أيوني ضعيف القلوية. لذلك فإن السيليكا يتم تحويلها أولاً إلى Flourosilicilic Acid عندئذ تتم إزالتها بالمرور على مبادل آن أيوني ضعيف.
- السيليكا في الماء يمكن تحويلها إلى حامض الفلوروسيليسيلك بإضافة فلوريد الصوديوم Sodium fluoride ثم المرور خلال مبادل كاتأيون-الهيدروجين.

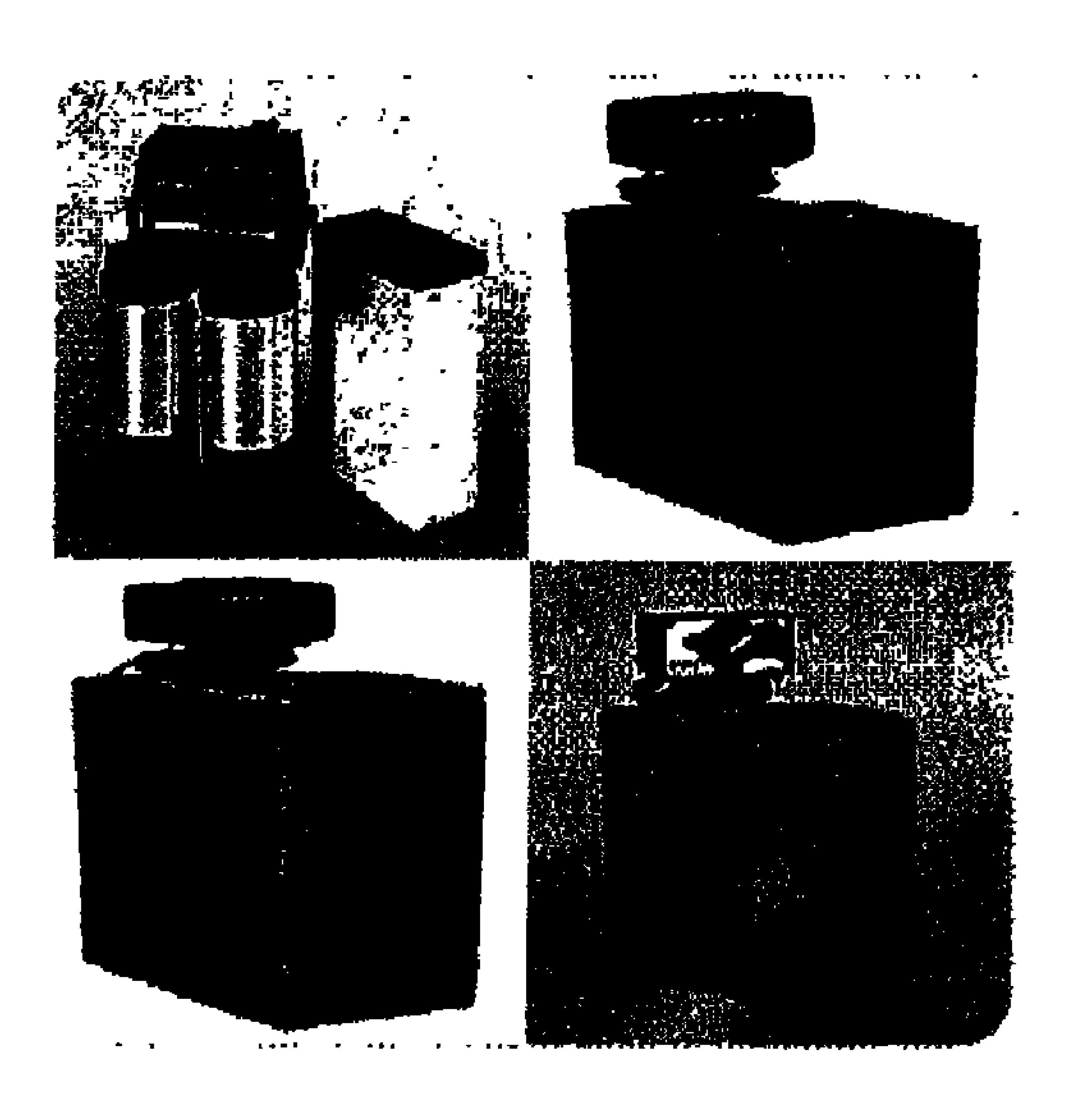
$$SiO_2 + 6NaF + 3H_2R \longrightarrow 3Na_2R + H_2SiF_6 + 2H_2O$$

لكل جزء في المليون من SiO_2 يستخدم 4.2 جزء في المليون من NaF. الآن عند مرور الماء خلال مبادل آن أيوني ضعيف القلوية فإن السيليكا تتم إزالتها.

كذلك يمكن إزالة السيليكا بالتقطير.

٦

تقنيات إزالة عسر المياه



Water Softening

٦ـ١ المعالجة الخارجية لمياه التغذية للغلايات

عملية إزالة الأملاح المسببة للعسر من المياه تسمى "إزالة عسر الميـاه" Water Softening. المياه المستخدمة في تغذية الغلايـات وفي أغـراض التبريـد وفي بعـض الـصناعات يجـب أن تكون خالية من العسر قبل الاستخدام.

الثلاث طرق المستخدمة عادة لإزالة العسر هي:

١. عملية الجير–الصودا Soda-Lime.

٢. التبادل القاعدي أو عملية الزيوليت Base Exchange.

٣. إزالة الأملاح أو التبادل الأيوني Demineralization.

٦ـ١ـ١ عملية الجير-الصودا

عملية الجير–الصودا هي أهم عملية في معالجة عسر المياه. المبدأ المستخدم هو تحويل كـل المواد المذابة المسببة للعسر إلى رواسب غير مذابة والتي يتم إزالتها بالترسيب والترشيح. في هذه العملية، تضاف كمية محسوبة من الجير المطفـي $Ca(OH)_2$ والـصودا Na_2CO_3 إلى المياه والتي تتفاعل مع أملاح الكالسيوم والمغنسيوم لتكوين رواسب غير مذابة من كربونات الكالسيوم وأيدروكسيد المغنسيوم.

التفاعلات الكيميائية هي كالآتي:

التفاعل مع الجير المطفي $Ca(OH)_2$

أ) إزالة العسر المؤقت

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CaCO_3 \downarrow + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow MgCO_3 + CaCO_3 \downarrow + H_2O$$

$$MgCO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + CaCO_3 \downarrow$$

ب) إزالة العسر المستديم

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + CaCl_2$$

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + CaSO_4$$

جـ) إزالة أملاح الحديد والألومنيوم المذابة

$$FeSO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Fe(OH)_2 + CaSO_4$$

$$2Fe(OH)_2 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2Fe(OH)_3 \downarrow$$

د) إزالة CO_2 ، H_2S المذاب

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O$$

$$H_2S + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaS \downarrow + 2H_2O$$

هـ) إزالة الأحماض المعدنية الحرة

$$2HCl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2H_2O$$

$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaSO_4 + 2H_2O$$

و) التفاعل مع $NaHCO_3$

$$2NaHCO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + CaCO_3 \downarrow + 2H_2O$$

من التفاعلات السابقة يمكن ملاحظة الآتي:

- أن $Ca(OH)_2$ تزيل العسر المؤقت تماماً الذي يسببه وجود $Ca(HCO_3)_2$ ، $Mg(HCO_3)_2$. بينما جزيء واحد من $Ca(OH)_2$ يلزم لجزيء واحد من $Ca(HCO_3)_2$ ، يلزم 2 جزيء من $Ca(OH)_2$ لكل جزيء من $Mg(HCO_3)_2$ لتكوين الراسب غير المذاب $Mg(OH)_2$.
- $Ca(OH)_2$ يحول عسر المغنسيوم المستديم إلى عسر الكالسيوم المستديم (معادلة ب).
- بالمثل تفاعل $Ca(OH)_2$ مع $FeSO_4$ ، $Al_2(SiO_4)_3$ والأحماض المعدنية الحرة ينتج كذلك كمية مكافئة من عسر الكالسيوم المستديم (معادلة جـ).
- جزيء واحد من $Ca(OH)_2$ يستخدم للتفاعل مع $NaHCO_3$ ، ولكن ينتج جزيء واحد من Na_2CO_3 كذلك. عسر الكالسيوم المستديم (عسر الكالسيوم الأصلي + العسر الناتج عن تفاعل الجير مع Mg^{2+} ، Fe^{2+} ، Al^{3+} ، HCL، H_2SO_4) يزال أخيراً بواسطة Na_2CO_3 .

التفاعلات مع الصودا آش $NaCO_3$

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaCl + CaCO_3 \downarrow$$

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SO_4 + CaCO_3 \downarrow$$

يتضح من المعادلات السابقة أن أملاح الكالسيوم والمغنسيوم المذابة ترسب كأملاح كالسيوم غير مذابة وتزال بالترشيح. ولكن، التفاعلات الكيميائية التي تحدث أثناء المعالجة بالجير–الصودا بطيئة جداً، هذا بالإضافة إلى أن الرواسب المتكونة دقيقة جداً وتميل إلى أن تظل عالقة في المحلول حتى بعد الترشيح، وهذا يمكن أن يسبب مشاكل وذلك بالترسيب على المواسير وأنابيب الغلاية فيما بعد.

هذه المشكلة يمكن حلها بإضافة كيماويات الترويب مثل الشبه $Al_2(SO_4)_3$ أو بإضافة ألومينات الصوديوم $NaAlO_2$ إلى المياه المعالجة. هذه المروبات تعجل ترويب الجسيمات الدقيقة وذلك بالالتصاق معها واحتجازها حيث يمكن أن تصبح ثقيلة وترسب بسهولة ويسهل ترشيحها.

حساب كمية الجير الصودا المطلوبة

مما سبق يتضح أن الجير المطفي يكون مطلوباً بواسطة $Ca(HCO_3)_2$ ، $Mg(HCO_3)_2$ ، $MgCl_2$ ، $MgSO_4$ ، CO_2 ، HCO_3 والأحماض الحرة.

في حالة تحويل وزن كل تلك المواد إلى المكافئ من عسر $CaCO_3$ ، عندئذ 100 جزء من $CaCO_3$ من العسر المكافئ يحتاج إلى 74 جزءاً من $Ca(OH)_2$. لذلك فإن:

إجمالي الجير المطفي المطلوب = $\frac{74}{100}$[Mg×2 مؤقت +Ca مؤقت +Mg مستديم + (أملاح Al+Fe) + CO_2 + HCl + H_2SO_4 + $HCO_3 - NaOCl$ كل بمكافئ $CaCO_3$]

بالمثل تستهلك الصود آش بواسطة $CaCl_2$ ، $CaSO_4$ الموجود أصلاً وبكمية مكافئة من تلك الأملاح، المكونة بمعالجة المياه بواسطة $Ca(OH)_2$ ولها $MgCl_2$ ، $MgSO_4$ ، $Al_2(SO_4)_3$ ، $FeSO_4$ ، HCl ، H_2SO_4 ... إلخ. والآن: 100 جزء من مكافئ عسر $CaCO_3$ يتطلب 106 جزء من Na_2CO_3 .

∴ إجمالي الصودا المطلوبة = $\frac{106}{100}$[Ca مستديم + Mg مستديم + أملاح Fe + أملاح Al + HCl + $H_2SO_4 - HCO_3^-$ كل بالمكافئ لـ $CaCO_3$]

ملاحظات

- المـواد مثـل NaCl، KCl، Na_2SO_4، SiO_2، Fe_2O_3 ...إلخ لا تـسبب أي عسر للمياه وهذه لا تستهلك أي جير أو صودا.
- العسر المؤقت بسبب أملاح Ca، Mg لا يتطلب صودا حيث لا ينتج ما يقابله من العسر المستديم للكالسيوم.
- عسر الكالسيوم المستديم لا يحتاج إلى أي جير ولكن الصودا فقط.
- عسر المغنسيوم المستديم يحتاج إلى الجير وكذلك الصودا، وهذا ينطبق كذلك على أملاح Fe، Al والأحماض الحرة.
- وجود $NaHCO_3$ يحتاج إلى الجير ولكن ينتج Na_2CO_3 بكمية مكافئة ولذا فإن هذه الكمية يجب خصمها من الصودا المطلوبة.
- وجود $NaAlO_2$ كمروب لا تحتاج إلى الجير أو الصودا ولكن يكون NaOH عنـد التفاعل مع الماء.

$$NaAlO_2 + 2H_2O \longrightarrow NaOH + Al(OH)_3$$

يمكن اعتبار مكافئ OH^- ليكون مكافئاً واحداً للجير ولذا فـإن الكميـة المقابلـة يلـزم خصمها من متطلبات الجير المطفي.

- نظراً لأن المياه المعالجة ظهر أنها تحتـوي علـى أيونـات OH^- ، CO_3^{2-} والـتي تكونت من الزائد من $Ca(OH)_2$ ، Na_2CO_3 على التوالي. لذلك فإنه أثناء عمل الحـسابات فـإن الكميـة المقابلـة لتلـك يـتم إضـافتها. في حالـة زيـادة أيـون الأيدروكسيد، فإن الكمية المكافئة يتم إضافتها في الجـير المطفـي وكـذلك الـصودا آش. هذا بسبب الإمداد بالزائـد مـن $Ca(OH)_2$ الـذي يـدخل عـسر الكالـسيوم الذي يتطلب الصودا. ولكن بالنسبة لأيونات CO_3^{2-} الزائدة فإن الكميـة المكافئـة تتم إضافتها للمطلوب من الصودا لأن CO_3^{2-} يأتي من زيادة Na_2CO_3.

أنواع عملية الجير-الصودا

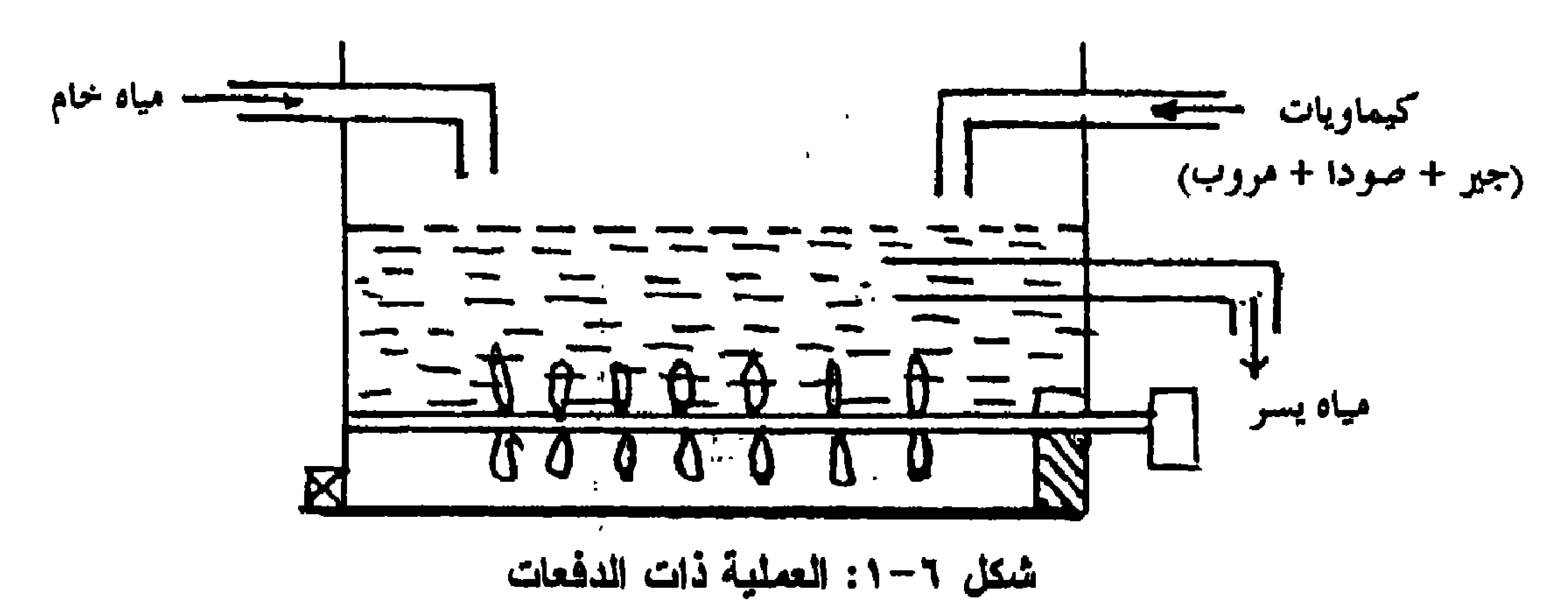
عملية الجير-الصودا يمكن أن تتم إما على الساخن وإما على البارد.

أ) عملية الجير-الصودا على البارد *Cold Lime-Soda Process*

في هذه الطريقة يتم خلط كمية محسوبة من الجير والصودا مع الماء عند درجة حرارة الغرفة. يوجد نوعان من مزيلات العسر Softeners المستخدمة في إزالة عسر المياه بتلك الطريقة، وهما الطريقة المتقطعة أو ذات الدفعات الواحدة والطريقة المستمرة.

١- الطريقة المتقطعة (ذات الدفعات) Intermittent Softener

في الطريقة المتقطعة Batch يتكون جهاز إزالة العسر من حوضين. كل حوض يستخدم في دورة لإزالة العسر. وكل حوض مزود بمداخل للمياه الخام والكيماويات، ومخارج للمياه المعالجة، والحمأة ومزود بقلاب ميكانيكي (شكل ٦-١).

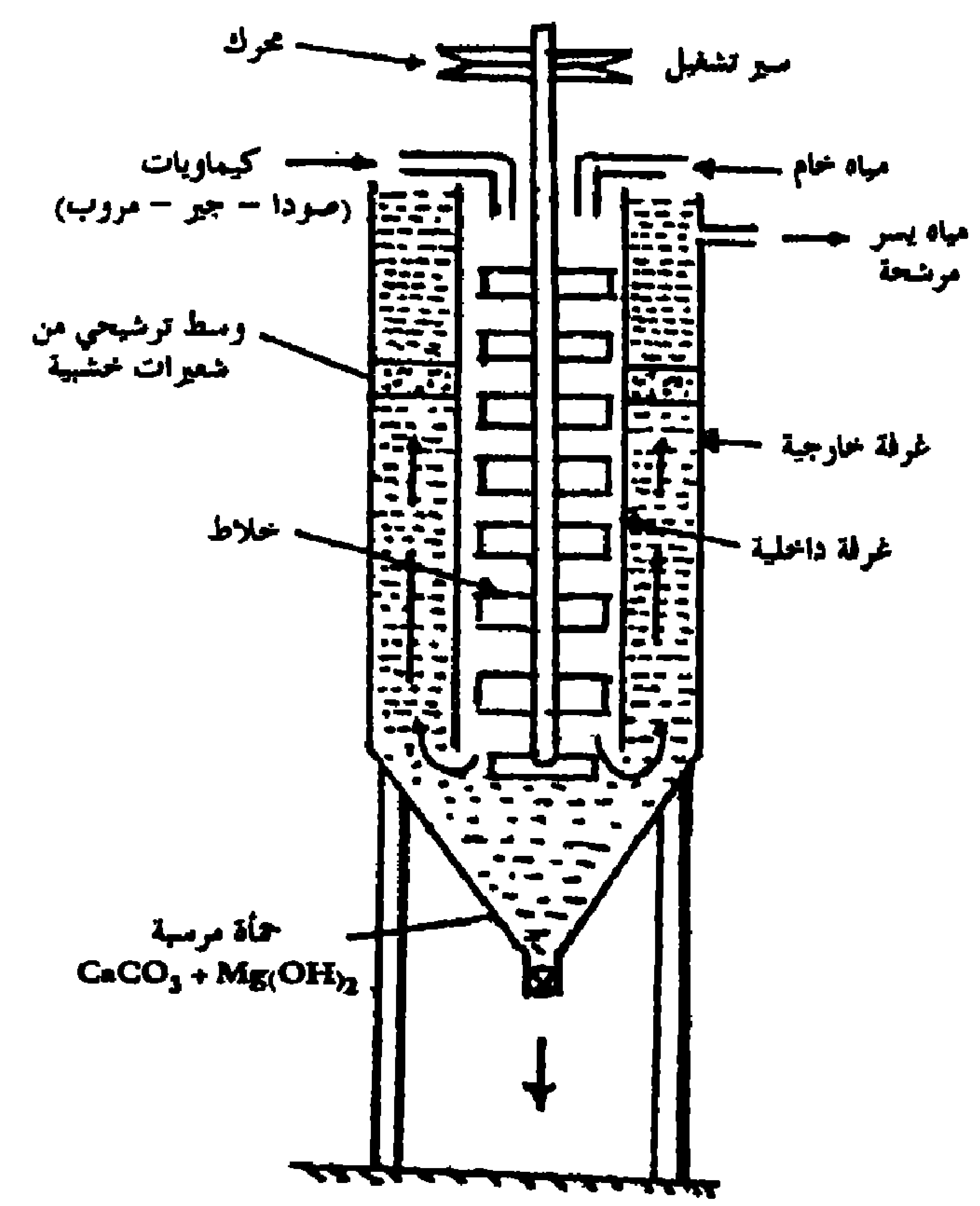


شكل ٦-١: العملية ذات الدفعات

يتم إدخال الماء الخام والكميات المحسوبة من الكيماويات من الجير والصودا في نفس الوقت إلى الحوض وبدء التقليب. أثناء التقليب، يتم إضافة بعض الرواسب من المعالجة السابقة وذلك لتكوين نويات للترسيب الجديد. مع الوقت يمتلئ الحوض، ويكون التفاعل قد تم إلى حد ما. يتم إيقاف التقليب مع السماح للرواسب المتكونة لترسب في قاع الحوض. في درجة حرارة الغرفة تكون الرواسب المتكونة دقيقة جداً، بحيث إنها لا ترسب بسهولة ولذلك يكون من المهم إضافة كميات صغيرة من المروبات مثل $Al_2(SO_4)_3$ ، $NaAlO_2$ ...إلخ. المروبات تكون رواسب جيلاتينية من $Al(OH)_3$ وتحتجز جسيمات المواد العالقة

الدقيقة. استخدام ألومينات الصوديوم كمروب يساعد في إزالة السيليكا وكذلك الزيوت في حالة وجودها في الماء.

يتم جمع المياه الرائقة المزال عسرها Softened خلال ماسورة إلى المرشح. الحمأة المتكونة في الحوض تزال خلال مخرج الحمأة. تنظيم العمل بهذه الوحدات يتم من خلال ثلاث وحدات لاستمرار الإمداد بالمياه المعالجة المزال عسرها (شكل ٦-٢).

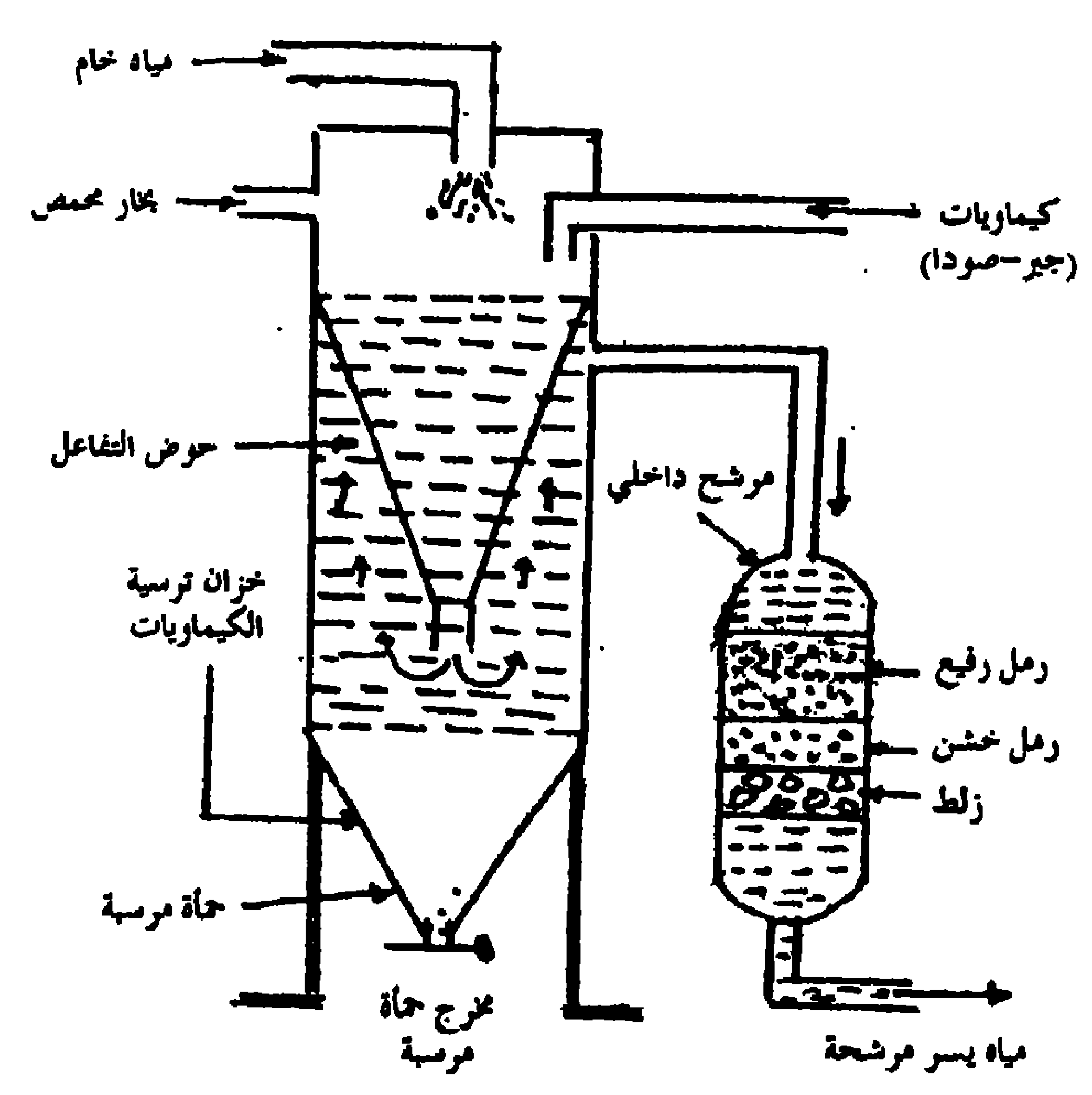


شكل ٦-٢: عملية الجير–الصودا على البارد المستمرة

٢- الطريقة المستمرة لإزالة العسر Continuous Softener

في الطريقة المستمرة لإزالة العسر يكون هناك تغذية مستمرة للمياه الخام والكيماويات مع الإنتاج المستمر غير المتقطع للمياه المزال عسرها. يتكون جهاز إزالة العسر المستمر من خزان ضخم من الصلب ذي الغرفتين. الغرفة الداخلية مزودة بقلاب، بينما الغرفة الخارجية تكون مجهزة بالوسط الترشيحي (عادة مصنوع من الشعيرات الخشبية). يتم التغذية بالمياه الخام والكميات المحسوبة من الجير والصودا والمروب خلال مدخلين من اتجاهين

مختلفين إلى الغرفة الداخلية عند درجة حرارة الغرفة. مع تدفق المياه الخام والكيماويات إلى أسفل يحدث التقليب والخلط. تحدث إزالة العسر للمياه والحمأة المتكونة ترسب إلى قاع الغرفة الخارجية. المياه المعالجة (المزال عسرها) ترتفع إلى أعلى مارة خلال الشعيرات الخشبية لتأكيد تمام الإزالة للحمأة. أخيراً تخرج المياه المرشحة باستمرار خلال المخرج المجهز لهذا الغرض (شكل ٦-٣).



شكل ٦-٣: عملية الجير-الصودا على الساخن

ب) عملية الجير-الصودا على الساخن *Hot Lime-Soda Process*

تستخدم هذه الطريقة لمعالجة مياه التغذية للغلايات. هذه الطريقة أكثر كفاءة عن عملية الجير-الصودا على البارد. تفاعلات إزالة العسر تحدث غالباً عند درجة حرارة غليان الماء. حيث درجة الحرارة العالية تعمل على:

- زيادة معدل تفاعلات الترسيب.
- خفض لزوجة الماء بما يجعل عملية الترسيب والترشيح سهلة وسريعة.
- عدم الحاجة إلى إضافة مروبات ذلك لسرعة رسوب المواد العالقة.

يوجد نوعان من أجهزة إزالة العسر بالطريقة المستمرة وهما:

١- النوع المرحلي أو المتقطع Intermittent or Batch

وهذا يشبه تماماً الجهاز الذي سبق شرحه في عملية إزالة العسر بالجير-الصودا على البارد. ولكن الاختلاف الوحيد هو أنه في عملية الجير-الصودا على الساخن يتم توفير أنابيب للتسخين Heating Coils لرفع درجة حرارة المياه.

٢- النوع المستمر Continuous Type

يتكون هذا النوع من أجهزة إزالة العسر من ثلاثة أجزاء وهي:

١. **حوض التفاعل:** حيث يتم خلط الماء الخام والكيماويات والبخار.
٢. **حوض ترسيب:** حيث ترسب المواد العالقة في شكل حمأة.
٣. **مرشح رملي:** حيث الوسط الترشيحي من الرمل الدقيق والرمل الخشن لترشيح وإزالة أي جسيمات عالقة.

يتم إدخال المياه الخام والكيماويات إلى حوض الترسيب خلال مداخل مختلفة. يتم توفير مدخل منفصل للبخار والذي يستخدم لزيادة درجة الحرارة. مع الوقت يتحرك الخليط إلى أسفل في حوض التفاعل كما هو موضح في الشكل (٦-٢). والمياه الرائقة والمزال عسرها تتحرك من حوض الترسيب إلى حوض الترشيح حيث تزال المواد الصلبة العالقة المتبقية (شكل ٦-٣).

مميزات عملية الجير-الصودا على الساخن

- خفض زمن التفاعل إلى حد كبير حيث يكون الترسيب سريعاً. تستغرق حوالي 15 دقيقة بينما الطريقة الباردة تستغرق عدة ساعات لتمام العملية.
- العسر المتبقي أقل كثيراً عن عملية الجير-الصودا على البارد.
- ليس هناك حاجة لاستمرار المروبات نظراً لسرعة ترسيب الرواسب والحمأة.
- معظم الغازات المذابة مثل CO_2 ، O_2 تتم إزالتها.
- تتطلب كيماويات أقل نظراً لارتفاع قدرة إزالة العسر.

- سهولة الترشيح نظراً لانخفاض لزوجة الماء.

مميزات عملية الجير-الصودا

تستخدم عملية الجير الصودا على نطاق واسع بسبب المميزات الآتية:

- هذه العملية هي عملية اقتصادية بدرجة كبيرة.
- المعالجة تؤدي إلى زيادة الرقم الهيدروجيني للماء pH، بما يقلل من تآكل مواسير التوزيع.
- هذه المعالجة تساعد كذلك في خفض الأملاح الكلية المذابة في الماء.
- تساعد في إزالة الحديد والمنجنيز من الماء، ولكن بدرجة صغيرة جداً.
- زيادة قلوية المياه المعالجة يساعد في قتل الكائنات المسببة للأمراض.

عيوب عملية الجير-الصودا

يوجد قليل من العيوب في عملية الجير-الصودا وهي:

- الكمية الكبيرة من الحمأة التي تتكون في هذه العملية، حيث التخلص منها يمثل مشكلة. نظرياً كل 1 ملجم/لتر من عسر الكالسيوم ينتج 1 ملجم/لتر من الحمأة.
- للحصول على نتائج جيدة، يجب أن يكون التشغيل جيداً والمراقبة حذرة.
- هذه العملية لا يمكنها إنتاج مياه بدرجة عسر صفر. ذلك لأن كربونات الكالسيوم ذات درجة إذابة قليلة في الماء.

مقارنة بين عملية الجير-الصودا على البارد وعلى الساخن

جدول ٦-١

عملية الجير-الصودا على البارد	عملية الجير-الصودا على الساخن
التفاعل يحدث بمعدل بطيء.	التفاعل يحدث بعدل أسرع.
تضاف المروبات لترسيب المواد العالقة.	لا تضاف مروبات نظراً لسرعة ترسيب الأجسام العالقة نتيجة انخفاض لزوجة الماء.
لا يوجد استهلاك للوقود.	بسبب استخدام البخار، يوجد استهلاك للوقود.

عملية الجير–الصودا على البارد	عملية الجير–الصودا على الساخن
العسر المؤقت يزال بإضافة الجير	العسر المؤقت يزال بالغليان بما يقلل من استهلاك الجير.
الزمن اللازم لإزالة العسر أطول (عدة ساعات).	الزمن اللازم لإزالة العسر قليل (عدة دقائق).
العسر المتبقي حوال 50–60 جزء في المليون.	العسر المتبقي حوالي 17–34 جزء في المليون.

أمثلة محلولة لعملية الجير.الصودا

مثال ٦–١ احسب كمية الجير والصودا لإزالة عسر 50000 لتر من الماء المحتوي على الأملاح الآتية:

$Ca(HCO_3)_2$ = 9.2 ملجم

$CaSO_4$ = 15.3 ملجم

$MgSO_4$ = 15.0 ملجم

$MgCl_2$ = 3.0 ملجم

NaCl = 4.3 ملجم

الحل

التحويل إلى مكافئ $CaCO_3$:

المكون	الكمية (ملجم/لتر)	معامل الضرب	مكافئ $CaCO_3$ (ملجم/لتر)
$Ca(HCO_3)_2$	9.2	162/100	5.68
$Mg(HCO_3)_2$	7.9	146/100	5.41
$CaSO_4$	15.3	136/100	11.25
$MgSO_4$	15.0	120/100	12.5
$MgCl_2$	3.0	95/100	3.16
NaCl	4.3	مهمل	—

المتطلبات من الجير $= \left[2Mg(CO_3)_2 + Ca(HCO_3)_2\right]\frac{74}{100}$

$\left[CaCO_3\right.$ مقدار بمكافئ $\left. +MgCl_2 + MgSO_4\right]$

$= \left[3.16+12.5+2(5.41)+5.68\right]\frac{74}{100}$ ملجم/لتر

$= 23.39$ ملجم/لتر

الجير المطلوب لمعالجة العسر:

50,000 لتر = 23.4 × 50,000 ملجم = 1170 جم = 1.17 كجم

الصودا المطلوبة $= \left[CaCO_3\right.$ لمكافئ لـ $\left. MgCL_2 + MgSO_4 + CaSO_4\right]\frac{106}{100}$

$= \left[3.16+12.5+11.25\right]\frac{106}{100} = 28.5$ ملجم/لتر

الصودا اللازمة لمعالجة العسر:

50,000 لتر = 50,000 × 28.52 ملجم = 14.26 جم = 0.1426 كجم

مثال ٦-٢ احسب كمية الجير والصودا اللازمة لكل لتر للمعالجة الكيميائية للماء المحتوي على الآتي:

Ca^{2+} = 80 جزءاً في المليون

Mg^{2+} = 32 جزءاً في المليون

HCO_3^- = 195 جزءاً في المليون

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ يضاف كمروب = 735 جزءاً من المليون

الحل

التحويل إلى مكافئ $CaCO_3$:

المكون	الكمية (جزء في المليون)	معامل الضرب	مكافئ $CaCO_3$ (جزء في المليون)
Ca^{2+}	80.0	40/100	200.00
Mg^{2+}	32.0	24/100	133.30

المكون	الكمية (جزء في المليون)	معامل الضرب	مكافئ $CaCO_3$ (جزء في المليون)
HCO_3^-	195.0	122/100	159.80
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	73.5	278/100	26.44

الجير المطلوب $= \frac{74}{100}\left[FeSO_4 \cdot 7H_2O + HCO_3^- + Mg^{2+}\right]$ كمكافئ $CaCO_3$

$= \frac{74}{100}[26.44 + 159.8 + 133.3]$ جزء في المليون

$= 236.46$ جزء في المليون

الصودا المطلوبة $= \frac{106}{100}\left[HCO_3^- - FeSO_4 \cdot 7H_2O + Mg^{2+} + Ca^{2+}\right]$ كمكافئ $CaCO_3$

$= \frac{106}{100}[159.8 - 26.44 + 133.3 + 200]$ جزء في المليون

$= 211.94$ جزء في المليون

ملاحظة إذا أظهر تقرير التحليل العملي كميات Ca^{2+} ، Mg^{2+} عندئذ يكون المطلوب واحداً مكافئاً من الجير وواحداً مكافئاً من الصودا لـ Mg^{2+} ، بينما يكون المطلوب واحداً مكافئاً من الصودا لـ Ca^{2+}. وإلا فإن أيونات كل من Ca^{2+} ، Mg^{2+} تتم معاملتها كعسر مستديم بسبب الكالسيوم والمغنسيوم.

مثال ٦-٣ احسب كمية الجير (بنسبة نقاء 92٪) والصودا (بنسبة نقاء 98٪) اللازمة لمعالجة 30,000 لتر من الماء الذي تحاليله العملية كالآتي:

$Ca(HCO_3)_2$ = 40.50 جزء في المليون

$Mg(HCO_3)_2$ = 35.50 جزء في المليون

$MgSO_4$ = 30.00 جزء في المليون

$CaSO_4$ = 34.00 جزء في المليون

$CaCl_2$ = 27.75 جزء في المليون

$NaCl$ = 10.00 أجزاء في المليون

الحل

التحويل إلى المكافئ $CaCO_3$:

المكون	الكمية (جزء في المليون)	معامل الضرب	مكافئ $CaCO_3$ (جزء في المليون)
$Ca(HCO_3)_2$	40.50	162/100	25
$Mg(HCO_3)_2$	36.50	146/100	25
$MgSO_4$	30.00	120/100	25
$CaSO_4$	34.00	136/100	25
$CaCl_2$	27.75	111/100	25
NaCl	–	–	–

متطلبات الجير $= \frac{74}{100}\left[MgSO_4 + Mg(HCO_3) \times 2 + Ca(HCO_3)_2\right.$

بمكافئ $CaCO_3$ × حجم الماء]

$= \frac{74}{100}[25 + (25 \times 2) + 25]$ ملجم/لتر × 30,000 لتر

$= 74 \times 30{,}000$ ملجم

$=$ 2220 جم

حيث إن نسبة نقاء الجير هي 92٪، لذلك فإن الجير المطلوب سيكون:

$2220 \times \frac{100}{92}$ جم = 2.413 كجم

متطلبات الصودا $= \frac{106}{100}[MgSO_4 + CaSO_4 + CaCl_2$ بمكافئ $CaCO_3]$

$= \frac{106}{100}[25 + 25 + 25]$ ملجم/لتر × 30,000 لتر

$=$ 2585 جم

المطلوب من الصودا ذات نسبة نقاء 98٪ لمعالجة العسر 30,000 لتر مياه =

$\frac{100}{98} \times 2385 = 2433$ جم = 2.433 جم

ملاحظة حالة عدم نقاء الجير والصودا عندئذ فإن المتطلبات الحقيقية يتم حسابها طبقاً لذلك. في المثال السابق، نظراً لأن نسبة نقاء الجير والصودا هي 92٪، 98٪ على التوالي، لذلك فإن القيم المتحصل عليها في كل حالة يتم ضربها في معامل النقاء $\frac{100}{92}$، $\frac{100}{98}$ للصودا.

مثال ٦-٤ احسب كمية الجير (نسبة نقاء 74٪) والصودا (نسبة نقاء 92٪) اللازمة لمعالجة عسر 20,000 لتر من الماء العسر المحتوي على الآتي:

$MgCO_3$ = 84 ملجم/لتر

$CaCO_3$ = 40 ملجم/لتر

$MgCl_2$ = 95 ملجم/لتر

$CaCl_2$ = 111 ملجم/لتر

$Mg(NO_3)_2$ = 37 ملجم/لتر

KCl = 30 ملجم/لتر

الحل

التحويل إلى مكافئ $CaCO_3$:

المكون	الكمية (ملجم/لتر)	معامل الضرب	مكافئ $CaCO_3$ (ملجم/لتر)
$MgCO_3$	84	84/100	100
$CaCO_3$	40	100/100	40
$MgCl_2$	95	95/100	100
$CaCl_2$	111	111/100	100
$Mg(NO_3)_2$	37	148/100	25
KCl	—	—	—

متطلبات الجير = $\frac{74}{100}\Big[Mg(NO_3)_2 + MgCl_2 + CaCO_3 + MgCO_3 \times 2$

كمكافئ $CaCO_3\Big]$ × حجم الماء × معامل النقاء

$$= \frac{74}{100}[25+100+40+100\times 2] \text{ ملجم/لتر } \times 20{,}000 \text{ لتر } \times \frac{100}{74}$$

= 7300 جم = 7.3 كجم

متطلبات الصودا = $\frac{106}{100}\left[MgCl_2 + CaCl_2 + Mg(NO_3)_2 \text{ كمكافئ } CaCO_3\right]$

× حجم الماء × معامل النقاء

$$= \frac{106}{100}[25+100+100] \text{ ملجم/لتر } \times 20{,}000 \times \frac{100}{92}$$

= 5184 جم = 5.2 كجم

ملاحظة تم اعتبار وجود كل من $CaCO_3$ ، $MgCO_3$ في شكل البيكربونات ولكن تم تقدير أوزانهم فقط في شكل $CaCO_3$ ، $MgCO_3$. لذلك فإن متطلبات الجير لـ $MgCO_3$ هي اثنان مكافئ كما في حالة $Mg(HCO_3)_2$ بينما بالنسبة لـ $CaCO_3$ يكون مكافئاً واحداً. ليس هناك حاجة للصودا لكل من Ca أو Mg إذا كانا في شكل $CaCO_3$ ، $MgCO_3$.

مثال ٦-٥ احسب كميات الجير والصودا المطلوبة لمعالجة عسر 100,000 لتر من الماء مستخدماً 139 جزءاً في المليون من $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ كمروب. نتائج التحاليل للمياه الخام والمياه المعالجة هي كالآتي:

- تحاليل المياه الخام قبل المعالجة:

Ca^{2+} = 160 جزءاً في المليون

Mg^{2+} = 288 جزءاً في المليون

HCO_3^- = 1464 جزء في المليون

CO_2 المذاب = 20 جزءاً في المليون

- تحاليل المياه المعالجة:

CO_3^{2-} = 60 جزءاً في المليون

OH^- = 34 جزءاً في المليون

الحل

التحويل إلى مكافئ $CaCO_3$:

المكون	الكمية (جزء في المليون)	معامل الضرب	مكافئ $CaCO_3$ (جزء في المليون)
المياه الخام قبل المعالجة:			
Ca^{2+}	160	40/100	400
Mg^{2+}	288	24/100	1200
HCO_3^-	1464	122/100	1200
CO_2	22	44/100	50
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	139	278/100	50
المياه المعالجة:			
CO_3^{2-}	60	60/100	100
OH^-	34	34/100	100

متطلبات الجير $= \frac{74}{100}\left[Mg^{2+} + HCO_3^- + CO_2 + FeSO_4 \cdot 7H_2O + OH\right]$ لكل مقدار بمكافئ $CaCO_3$ × حجم الماء

$= \frac{74}{100}[1200+1200+50+50+100]$ ملجم/لتر × 100,000 لتر

$=$ 192.4 كجم

متطلبات الصودا $= \frac{106}{100}\left[Ca^{2+} + Mg^{2+} + FeSO_4 \cdot 7H_2O + CO_3^{2-} + OH - HCO_3^-\right]$ كمكافئ $CaCO_3$ × حجم الماء

$= \frac{106}{100}[400+1200+50+100+100-1200]$ ملجم/لتر

× 100,000 لتر = 68.9 كجم

ملاحظة نظراً لأن الماء المعالج به OH^- ، CO_3^{2-} ، فإن الزيادة من OH^- في الماء المعالج تم توفيرها بالكمية المكافئة لها من الجير المستخدم زيادة.

$$Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

ولكن الكمية المقابلة لـ Ca^{2+} يلزم إزالتها بإضافة كمية مكافئة من الصودا.

$$Ca^{2+} + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 \downarrow + 2Na^+$$

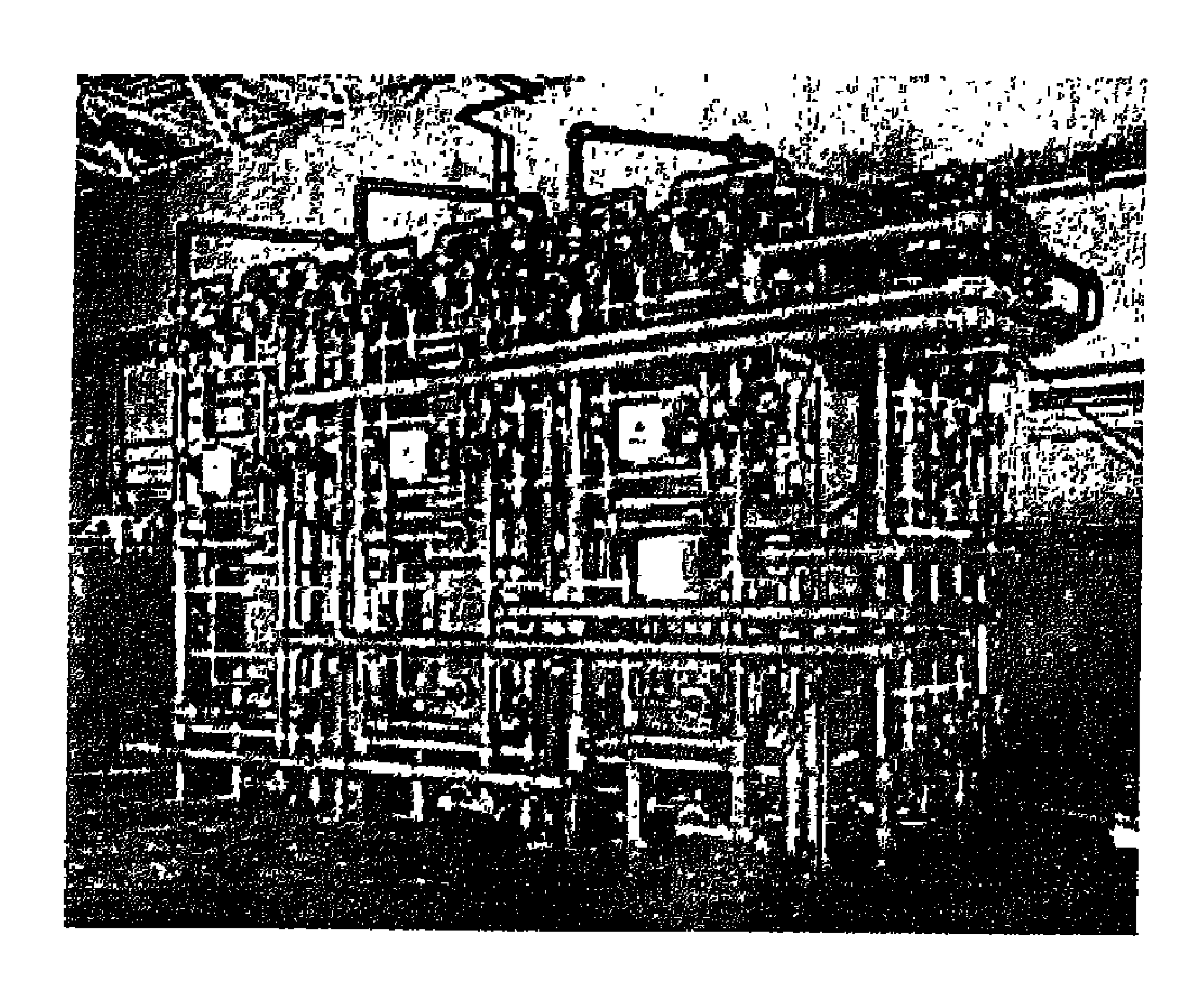
لذلك، في المثال السابق $CaCO_3$ المكافئ لـ OH^- يضاف في الجير وكذلك متطلبات الصودا. الزائد من CO_3^{2-} اللازم وجوده في المياه المعالجة يجب توفيره بكمية مكافئة من Na_2CO_3 المستخدم بزيادة.

$$Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

لذلك فإن $CaCO_3$ المكافئ لـ CO_3^{2-} يضاف إلى الصودا المطلوبة فقط.

٧

التبادل القاعدي أو عملية الزيوليت



Base Exchange or Zeolite Process

التبادل العكسي للأيونات بين المجال السائل والمجال الصلب يسمى "التبادل الأيوني". نوع معين من مادة معدنية طبيعية يسمى "الزيوليت"، وهي مركب من Aluminosilicate، الذي يعمل كمجال صلب، وقادر على تبادل كاتأيونات Cations.

اسم الزيوليت مشتق من كلمات لاتينية تعني Boilingstone، وكان يطلق على بعض المواد المعدنية التي تطلق ماء التميؤ في شكل بخار. التركيب الكيميائي لزيوليت الصوديوم يمكن تمثيله بالآتي:

$$Na_2O.Al_2O_3\ XSiO_2.YH_2O$$

حيث $X = 2-10$، $Y = 2-6$

يمكن ملاحظة أن مادة صوديوم ألومنيوم سيليكات المتميئة Hydrated قادرة على تبادل أيونات الصوديوم لها مع الأيونات ذات التكافؤ المزدوج من مجموعة التربة القلوية Alkaline Earth Group ومع الأيونات متعددة التكافؤ لبعض المعادن في الماء. مواد الزيوليت استخدمت لمعالجة عسر المياه المستخدمة في الأغراض المنزلية وفي الأغراض الصناعية.

١ـ٧ أنواع الزيوليت

يوجد نوعان من الزيوليت المستخدم وهما:

١ـ١ـ٧ الزيوليت الطبيعي Natural Zeolites

الزيوليت الطبيعي له لون أخضر ويسمى "الرمل الأخضر" Green Sand. الأنواع العادية هي $Al_2O_3.3SiO_2.2H_2O$، Na_2O – Thosonite.

٢ـ١ـ٧ الزيوليت المصنع

الزيوليت المصنع يكون مسامياً وذا بناء جيلاتيني. يمكن تحضيره بتسخين محاليل سيليكات الصوديوم، كبريتات الصوديوم، ألومينات الصوديوم معاً. الزيوليت المصنع له قدرة تبادل عالية مقارنة بالزيوليت الطبيعي. نوع الزيوليت الصناعي العادي يكون له لون أبيض يتم تحضيره من الفلدسبار Feldspar، الكاولين، الطفل والصودا ويسمى Permutit. لذلك فإن عملية الزيوليت تسمى أحياناً "عملية بيرميوتايت" Permutit.

٢-٧ البناء البللوري Structure

بللورة الزيوليت يمكن اعتبارها تكونت من الرباط بين العديد من SiO_4 الرباعي السطوح Tetrahedra. ففيها كل أكسجين من الرباعي يشترك مع واحد مجاور. الرمز التقليدي هو SiO_2. ولكن، بعض أيونات SiO_2^{4+} يتم استبدالها بأيونات Al^{3+}. لتحقيق الاتزان للشحنات، فإنه يجب اندماج أو إدخال أيونات موجبة زيادة Na^+ أو K^+ لكل Al^{3+} تم إدخاله. لذلك فإن الرباط رباعي الأسطح ينتج ببناء مفتوح مع فراغات تكون فيها أيونات Na^+، K^+ عالقة في شكل مفكك.

٣-٧ مبدأ معالجة عسر المياه

يمكن تمثيل الزيوليت بالرمز Na_2Z حيث Z هو الشق غير المذاب. عند مرور المياه العسر خلال طبقة من Za_2Z الحبيبي النشط، فإن أيونات Ca^{2+}، Mg^{2+} في المياه العسر يتم تبادلها مع أيونات Na^+ للزيوليت. التفاعلات المختلفة التي تحدث يمكن توضيحها كالآتي:

$$Ca(HCO_3)_2 + Na_2Z \longrightarrow CaZ + 2NaHCO_3$$

$$Mg(HCO_3)_2 + Na_2Z \longrightarrow MgZ + 2NaHCO_3$$

$$CaSO_4 + Na_2Z \longrightarrow CaZ + Na_2SO_4$$

$$MgSO_4 + Na_2Z \longrightarrow MgZ + Na_2SO_4$$

$$CaCl_2 + Na_2Z \longrightarrow CaZ + 2NaCl$$

$$MgCl_2 + Na_2Z \longrightarrow MgZ + 2NaCl$$

من التفاعلات السابقة يلاحظ أن زيوليت الصوديوم يتحول إلى زيوليت الكالسيوم والمغنسيوم. هذا التبادل يحدث لأن درجة التبادل تزداد بزيادة تكافؤ أيونات التبادل أي أن الأيونات وحيدة التكافؤ يحدث لها تبادل مع الأيونات ذات التكافؤ المزدوج.

١-٣-٧ التجديد والاسترجاع Regeneration

عند استنفاد طبقة الزيوليت أي أن كل أيونات Na^+ بها حدث لها تبادل مع أيونات Ca^+، أيونات Mg^+، فإنها تفقد قدرة تبادلها لأيون الصوديوم. يتم تجديد وإعادة تنشيط طبقة الزيوليت أولاً بغسيل هذه الطبقة ثم بتمرير محلول مركز من NaCl خلالها. ولكن هناك محاليل أخرى مثل $NaNO_2$، Na_2SO_4، KCl ...إلخ يمكن استخدامها كذلك،

ولكن المحلول الملحي المركز Brine يستخدم نظراً لأنه غير مكلف ولكن لأن نواتج تفاعلات التنشيط والتجديد هي $CaCl_2$ ، $MgCl_2$ وهي مواد شديدة الذوبان ويمكن غسيلها من طبقة الزيوليت.

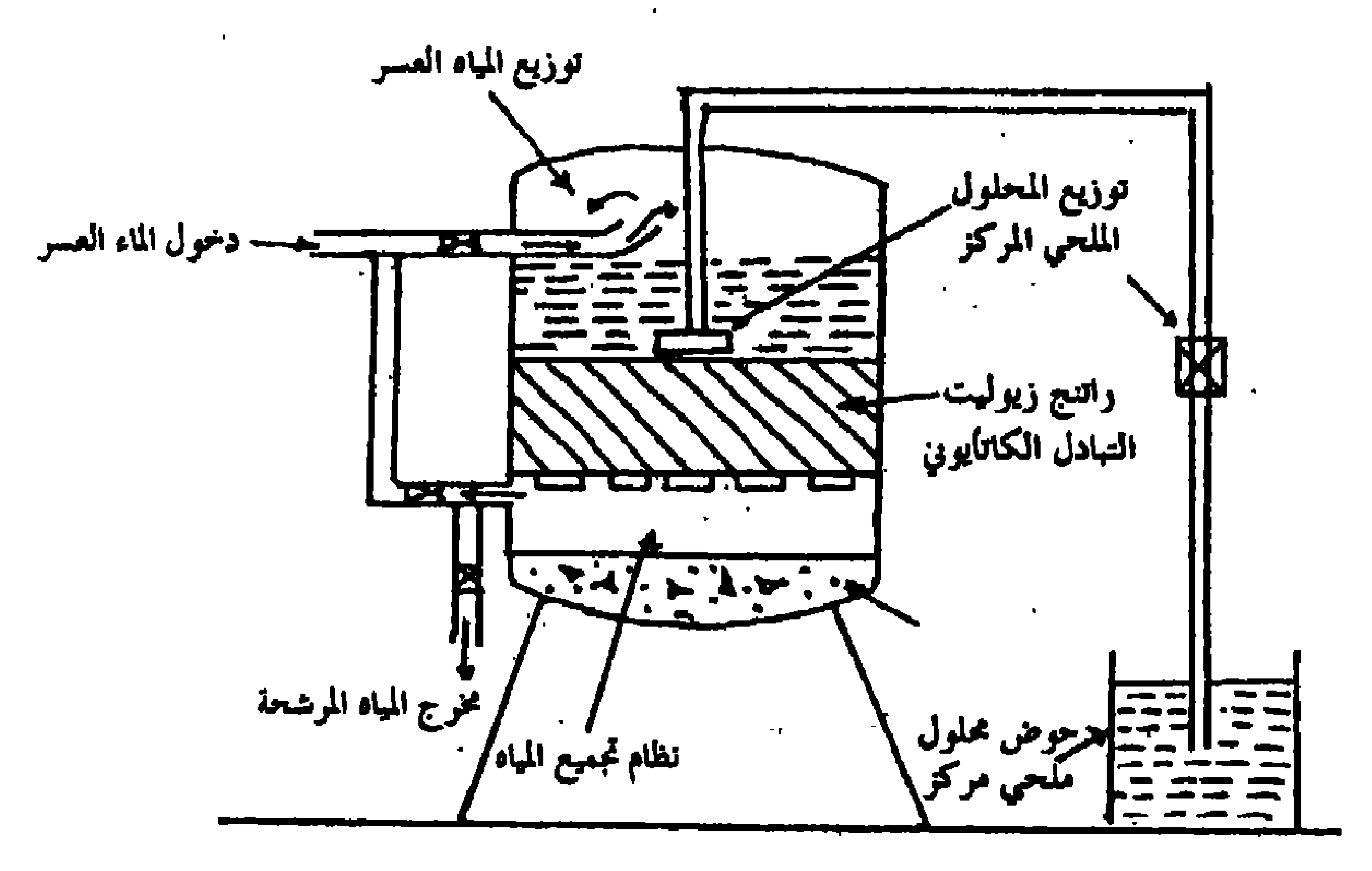
تحدث التفاعلات الآتية أثناء عملية التجديد والتنشيط:

$$CaZ + 2NaCl \longrightarrow Na_2Z + CaCl_2$$

زيوليت مستنفذ $MgZ + 2NaCl \longrightarrow Na_2Z$ زيوليت مجدد $+ MgCl_2$

٧-٣-٢ العملية

يتكون جهاز معالجة عسر المياه بالزيوليت من خزان من الصلب به طبقة كثيفة من الزيوليت أو البيرميوتايت. يتم إمرار المياه العسر بمعدل معين خلال طبقة الزيوليت. أيونات الكالسيوم والمغنسيوم الموجودة في الماء يتم احتجازها بواسطة الزيوليت في شكل CaZ ، MgZ على التوالي. المياه الخارجة تصبح غنية بأملاح الصوديوم. المياه المعالجة من العسر يتم جمعها من قاع الخزان (شكل ٧-١).



شكل ٧-١: مقطع في عملية الزيوليت لمعالجة عسر المياه

عند استبدال جزء كبير من الصوديوم الموجود في الزيوليت بواسطة الكالسيوم والمغنسيوم فإنه يتم تجديده وتنشيطه أولاً بالغسيل بالماء وذلك بعمل تدفق معاكس ثم المعالجة بمحلول مركز من NaCl. أملاح $CaCl_2$ ، $MgCl_2$ المذابة والمتكونة في عملية التجديد والتنشيط يتم

غسيلها بماء يسر ومياه الغسيل يتم صرفها. طبقة الزيوليت تصبح جاهزة للاستخدام ثانياً لمعالجة عسر المياه Softening. نظرياً كل ملجم/لتر من عسر $CaCO_3$ يحتاج إلى 1.17 ملجم/لتر من محلول NaCl. ولكن تكرار الكمية المطلوبة نظرياً من NaCl ثلاث مرات أو أكثر يتم استخدامها لتكون عملية تفاعل التجديد والتنشيط أكثر كفاءة.

مميزات عملية الزيوليت

١. يتم إنتاج مياه ذات عسر منخفض جداً حوالي 10 أجزاء في المليون. حتى إن المياه ذات العسر صفر يمكن إنتاجها.

٢. الجهاز مدمج ويشغل مساحة صغيرة.

٣. لا تتكون حمأة ولذلك لا توجد مشكلة التخلص من الحمأة.

٤. تكاليف التشغيل والصيانة قليلة.

٥. يمكن إنشاء الجهاز في خط الإمداد بالمياه نفسه، مع تجنب الضخ المضاعف.

٦. يحتاج إلى مهارة أقل للصيانة والتشغيل.

العيوب

١. هذه العملية غير مناسبة في معالجة المياه عالية العكارة لأن العكارة تحدث انسداداً في مسام الزيوليت بما يقلل من كفاءة الزيوليت. لذلك فإنه يلزم إزالة العكارة قبل دخول المياه إلى جهاز الزيوليت.

٢. المياه المحتوية على كميات كبيرة من أملاح الحديد والمنجنيز عند مرورها خلال طبقة الزيوليت تتحول إلى زيوليت الحديد وزيوليت المنجنيز، وهذه الأملاح لا يمكن تجديدها بسهولة، بما يفقد الزيوليت قدرته.

٣. هذه العملية تترك بيكربونات الصوديوم في الماء والذي يسبب الرغاوي والفوران في مياه الصناعة وتغذيه الغلايات. كذلك فإنه في الغلاية يتحلل $NaHCO_3$ مكوناً NaOH، CO_2.

$$NaHCO_3 \longrightarrow NaOH + CO_2$$

NaOH يسبب القصافة القلوية لمادة الغلاية، CO_2 يجعل المياه حامضية أو عدوانية. لذلك، فإن المياه الخام يلزم أن يتم غليانها لإزالة العسر المؤقت قبل التغذية في جهاز الزيوليت.

٤. المياه المعالجة تحتوي بعض الأملاح المذابة أكثر من عملية الجير–الصودا.

٥. المياه المحتوية على حموضة زائدة وقلوية يمكن أن تؤدي إلى إتلاف طبقة الزيوليت. يفضل أن يكون الرقم الهيدروجين للماء المار خلال طبقة الزيوليت حوالي 7.

٧-٣-٣ مقارنة بين عملية الجير-الصودا وعملية الزيوليت

جدول ٧-١

م	الخاصية	عملية الجير–الصودا	عملية الزيوليت
١-	حجم الجهاز	كبير وضخم	مدمج وصغيرة
٢-	الإشراف	يتطلب الحرص والمهارة في الإشراف نظراً لإضافة الجير والصودا بكميات محسوبة	آلي وسهل التشغيل
٣-	المعالجة المسبقة	المياه العكرة يمكن معالجتها	المياه شديدة العكارة يصعب معالجتها نظراً لانسداد مسام الزيوليت بالملوثات العالقة.
٤-	مشكلة الحمأة	تتكون كميات ضخمة من الحمأة والتي تمثل مشكلة للتخلص منها	لا تتكون حمأة ولا توجد مشكلة للتخلص من الحمأة
٥-	الحاجة إلى معالجة تالية	يلزم الترويب والترسيب والترشيح لإزالة المواد المرسبة والعالقة	ليست هناك حاجة لمعالجة تالية
٦-	الأملاح المذابة	المياه المعالجة تحوي كميات أكبر من أملاح الصوديوم المذابة	المياه المعالجة تحوي كميات أقل من أملاح الصوديوم
٧-	النتائج	هذه يمكنها إنتاج مياه ذات عسر أقل من ٥٠ جزء في المليون لذلك تفيد في الإمدادات المنزلية فقط	المياه ذات العسر صفر المنتجة تفيد في الاستخدامات الصناعية

م	الخاصية	عملية الجير-الصودا	عملية الزيوليت
٨-	إزالة اللون بسبب الحديد والمنجنيز	يمكن إزالة اللون بسبب الحديد والمنجنيز ولكن بدرجة صغيرة جداً	يمكن إزالة اللون بسبب الحديد والمنجنيز ولكن بتكلفة عالية نظراً لأن زيوليت الحديد والمنجنيز لا يمكن تجديده
٩-	الرقم الهيدروجيني للمياه المعالجة	يزداد الرقم الهيدروجيني pH للماء والذي يقلل من تآكل شبكة التوزيع	الرقم الهيدروجيني للماء لا يتأثر
١٠-	المياه الحامضية	المياه الحامضية يمكن معالجتها	المياه الحامضية لا يمكن معالجتها نظراً لأن المياه الحامضية تشكل عدوانية على الزيوليت
١١-	الحرص عند تداول المواد	يلزم الحرص عند تداول المواد نظراً لأن الكمياويات المستخدمة عدوانية	تداول محلول اللح المركز لا يحتاج إلى حرص شديد
١٢-	الاقتصاد	العملية اقتصادية ويمكن جمعها بسهولة مع طرق معالجة المياه التقليدية مع تكلفة إضافية قليلة	العملية مكلفة

مثال ٧-١ جهاز معالج عسر المياه كان مستنفد بنسبة 95٪، عند مرور 10,000 لتر من الماء العسر خلاله. احتاج الجهاز إلى 150 لتراً من محلول كلوريد الصوديوم بتركيز 50 جم في اللتر من NaCl/اللتر للتجديد والتنشيط. ما هو عسر المياه؟

الحل

10,000 لتر من الماء العسر = 150 لتراً من محلول NaCl

= 150 لتراً × 50 جم/لتر من NaCl

= 7500 جم من NaCl

$= 7500 \times \frac{100}{585.2}$ من مكافئ $CaCO_3$

لتر واحد من المياه العسر = 6410.26 جم مكافئ $CaCO_3$ 10000/

= 0.6410 جم مكافئ $CaCO_3$

= 641 ملجم مكافئ $CaCO_3$

لذلك عسر المياه = 641 ملجم/لتر

مثال ٧-٢ جهاز معالجة العسر بالزيوليت تم استنفاده تماماً ثم تجديده بمرور 200 لتر من محلول NaCl المحتوي على 100 جم/اللتر من NaCl. كم عدد اللترات لعينة الماء ذات عسر 500 جزء في المليون يمكن معالجة عسرها بجهاز معالجة العسر؟

الحل

200 لتر من NaCl = 100 لتر × 200 جم/لتر

= 20,000 جم من NaCl

$$= 20,000 \times \frac{100}{58.5\times 2}$$ جم من مكافئ $CaCO_3$

= 17094 مكافئ $CaCO_3$

الآن 500 ملجم من العسر موجودة في = واحد لتر من الماء

17097×10^3 ملجم مكافئ $CaCO_3$

العسر الموجود في = $10^3 \times 17097 \times \frac{1}{500}$ لتر

= 34188 لتر من الماء العسر

لذلك فإن الجهاز يمكنه معالجة 34188 لتر من الماء العسر.

٧-٣-٤ إزالة ملوحة المياه بالتبادل الأيوني

Demineralization of Water by Ion Exchange

في عملية الزيوليت لمعالجة عسر المياه، تظل الآن أيونات SO_4^{2+}، HNO_3^- في المياه المعالجة متحداً مع Na^+. المحتوى الكلي من الأملاح المذابة في الماء يظل نفسه. ولكن مع تطوير مبادلات كاتأيونية عضوية مصنعة فقد أمكن إزالة الكاتأيونات.

عمليــة الإزالــة الكاملـة لكــل الأيونــات الموجــودة في المــاء تــسمى "إزالــة الملوحــة" Demineralization، والتي تتم باستخدام راتنجات التبادل الأيوني.

راتنجات التبادل الأيوني Ion Exchange Resins

تتكون راتنجات التبادل الأيوني من بلمرات عضوية متقاطعـة طويلـة التسلـسل ذات بنـاء مسامي مجهـري Microporous. الـشق الفعـالي Functional Group الملتـصقة بـسلاسل البوليمر هو المسئول عن التبادل الأيوني.

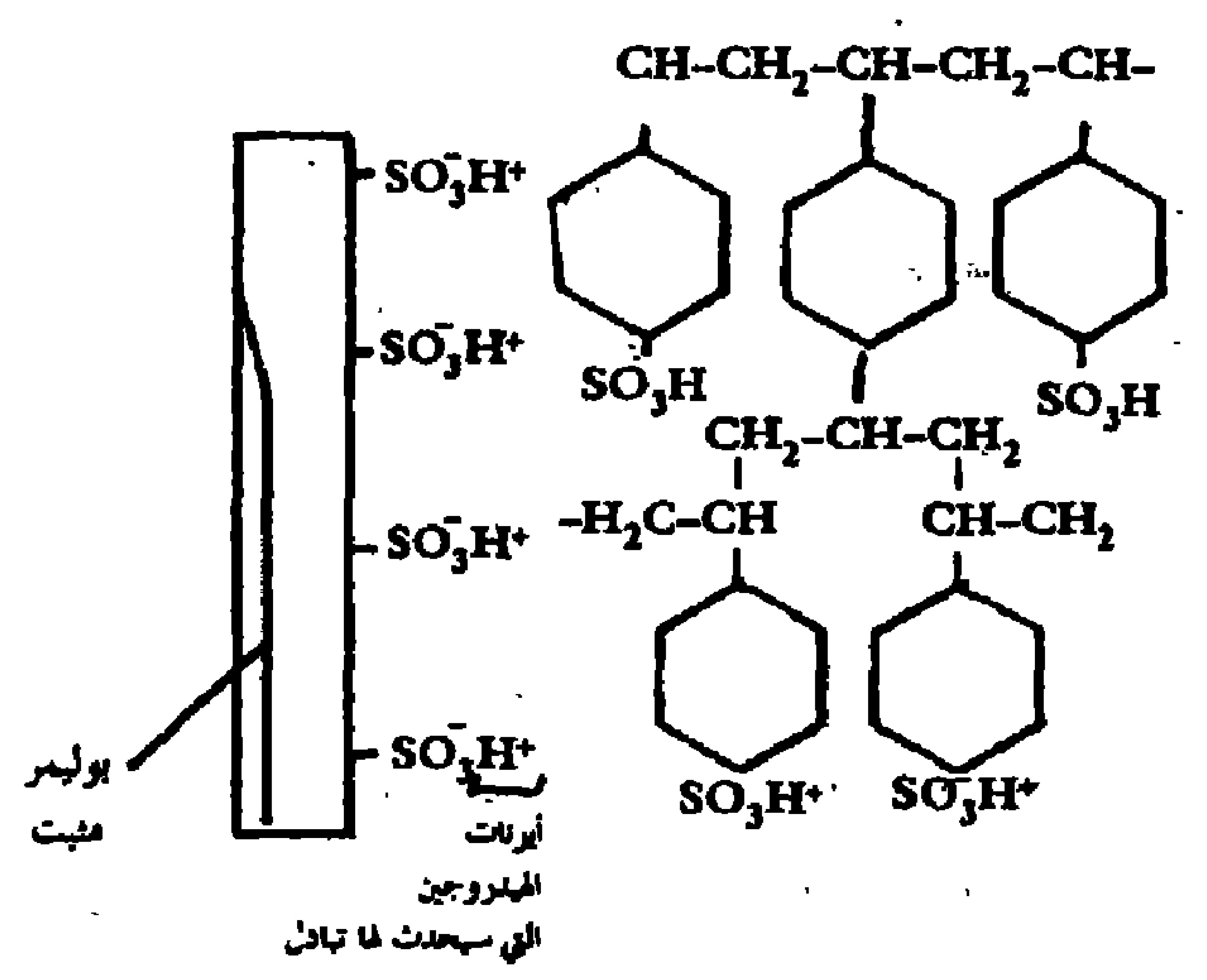
الراتنجات ذات مكونات كيماوية وخواص طبيعية مقاسة يمكن تصنيعها لاستخدامات تبادل أيوني معين. عادة الراتنجات تتكـون مـن Styrene-Divinybenzene Copolymer. تستخدم بلمرات أخـرى مثـل Methacrylic acid-DivinyLbenzene أو بلمـرات الفينـول فورمالدهايد. الشق الفعالي الملتصق بالراتنج يمكن أن يكون إما حامضياً وإما قلويـاً ولـذلك فإن الراتنجات يمكن أن تنقسم إلى:

أ) راتنجات التبادل الكاتأيوني *Cation Exchange Resins*

الراتنجــات المحتويــة علــى مجموعــات حامــضية مثــل COOH (أو SO_3H) تــسمى "راتنجات التبادل الكاتأيوني". وهذه عادة تكون مـن مـادة Styrene Divinyl Benzene Copolymers والـتي عنـد معالجتهـا بطريقـة Sulphonation أو بطريقـة Carboxylation تصبح قادرة على تبادل أيوناتها مـن H^+ مـع كاتأيونـات المحلـول. عـدد مـن راتنجـات التبادل الكاتـأيوني المـصنعة الـتي تحتـوي علـى Sulphonated Phenolic or Aromatic Hydrocarbons تم تحــضيرها. هــذه الراتنجــات تــسمى "مبــادلات كاتأيونيــة ذات H-Form". يمكــن كــذلك تحويــل H-Form للمبــادل الكاتــأيوني إلى المبــادلات ذات Na-Form باستخدام NaCl.

يمكن تمثيل المبادل الكاتأيوني كما هو موضح في الشكل (٧-٢).

الراتنجات ذات مجموعة SO_3H تسمى "الراتنجات شديدة الحموضـة" بينمـا تلـك ذات مجموعة COOH تسمى "راتنجات حامضية ضعيفة". راتنجات التبادل الكاتـأيوني يمكن تمثيلها في شكل RH^+.

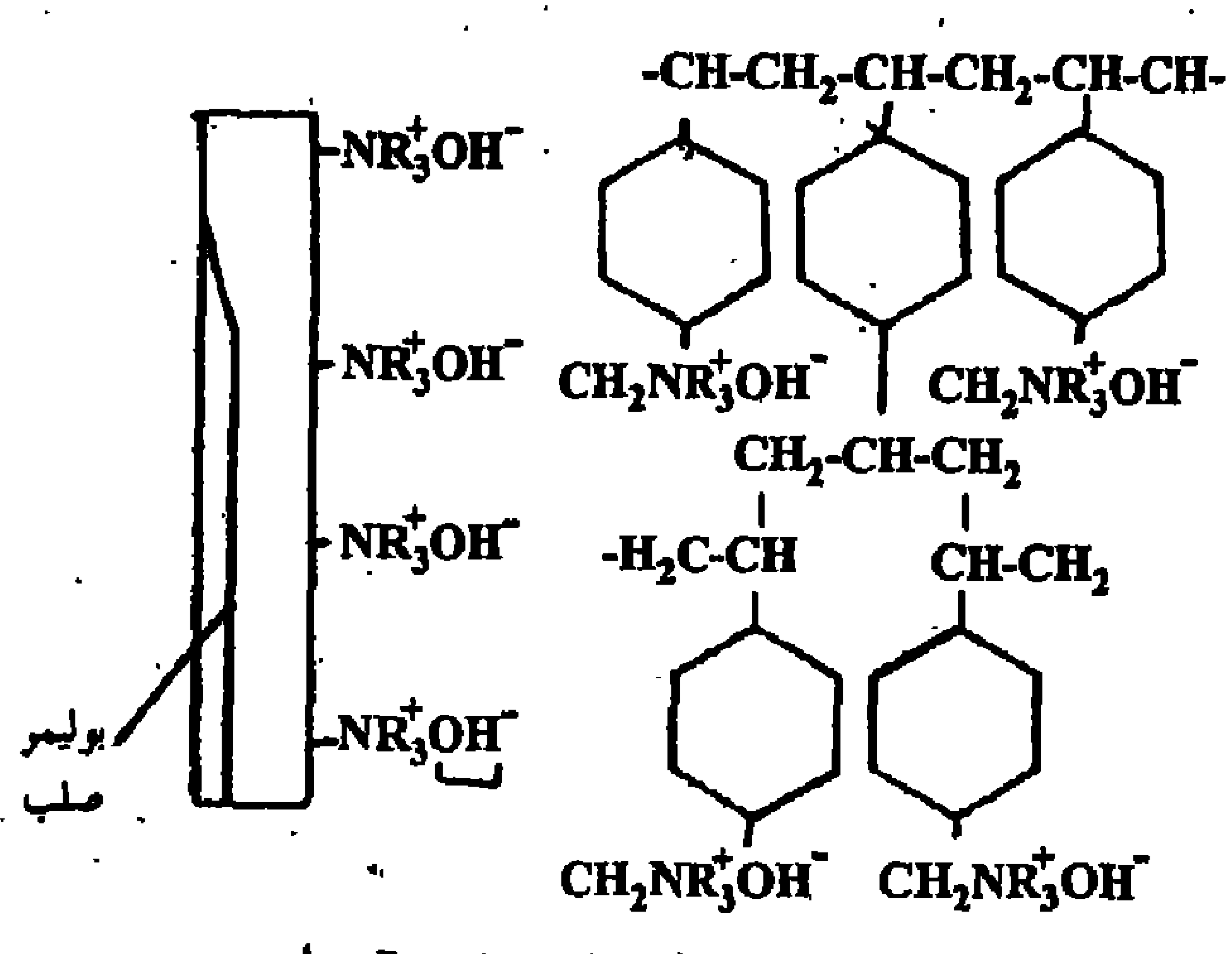


شكل ٧–٢: يمثل المبادل الكاتأيوني

ب) راتنجات التبادل الآن أيوني *Anion Exchange Resins*

الراتنجات المحتوية على الشق الفعالي القاعدي مثل مواد Amine، Substituted Amine، Quatornary Ammonium Groub، وأملاح أيدروكسيداتها تسمى "راتنجات التبادل الآن أيوني". وهذه عبارة عن Styrene Divinyl Benzene Complexes والتي بسبب مجموعاتها الوظيفية القلوية تصبح قادرة على مبادلة آن أيوناتها مع تلك الموجودة في المحلول.

الراتنجات ذات $NH_2 = NH$ هي ضعيفة القلوية بينما تلك ذات أملاح الأمونيوم الرباعية تكون ذات قلوية قوية. راتنجات التبادل الآن أيوني يرمز لها بالرمز ROH^- (شكل ٧–٣).



شكل ٧–٣: يمثل المبادل الآن أيوني

العملية

تتكون وحدة التبادل الأيوني من خزانين. راتنجات التبادل الكاتأيوني وراتنجات التبادل الآن أيوني توضع في الخزانين الأول والثاني على التوالي. أولاً يتم إمرار الماء العسر خلال راتنجات المبادل الكاتأيوني حيث يحدث تبادل بين أيونات H^+ للراتنج وأيونات Ca^{2+}، Mg^{2+} في الماء.

$$2RH^+ + CaSO_4 \longrightarrow RaCa^{2+} + H_2SO_4$$
$$2RH^+ + MgSO_4 \longrightarrow R_2Mg^{2+} + H_2SO_4$$
$$2RH^+ + CaCl_2 \longrightarrow R_2Ca^{2+} + 2HCl$$
$$2RH^+ + MgCl_2 \longrightarrow R_2Mg^{2+} + 2HCl$$

الآن الأيونات المرتبطة أصلاً مع Ca^{2+} أو Mg^{2+} ستصبح مرتبطة مع أيونات H^+. بمعنى آخر فإنه تتكون أحماض HCl، H_2SO_4، H_2CO_3 بكميات مكافئة إلى الآن أيونات الموجودة في المياه الخام. هذا الماء يتم عندئذ تمريره خلال الخزان الآخر المحتوي على راتنج التبادل الآن أيوني. عندئذ فإن الآن أيونات مثل SO_4^{2-}، Cl^- ...إلخ الموجودة في الماء يحدث لها تبادل مع أيونات OH^- للراتنج.

$$ROH + Cl^- \longrightarrow RCL + OH^-$$
$$2ROH + SO_4^{2-} \longrightarrow R_2SO_4 + 2OH^-$$
$$2ROH + CO_3^{2-} \longrightarrow R_2CO_3^{2-} + 2OH^-$$

المياه الخارجة من المبادل الآن أيوني تكون عندئذ خالية تماماً من الكاتأيونات ومن الآن أيونات المسببة للعسر ومن الملاح الأخرى المذابة ولذلك فهذه الطريقة تعرف بطريقة خلو الماء من أيونات الأملاح حيث تكون درجة نقائه مثل الماء المقطر.

H^+ المنطلق من المبادل الكاتأيوني، OH^- المنطلق من المبادل الآن أيوني يتحدان معاً حيث يتكون الماء الخالي من الأملاح.

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

التجديد والتنشيط Regeneration

بعد بعض الوقت يحدث استنفاد للمبادلات الكاتأيونية والآن أيونية وتتوقف عن العمل.

يتم تجديد المبادل الكاتأيوني أولاً بالغسيل العكسي ثم تمرير محلول حامض الكبريتيك بتركيز 2٪ خلاله. تفاعلات التجديد يمكن توضيحها بالآتي.

$$R_2Ca^{2+} + H_2SO_4 \longrightarrow 2RH^+ + CaSO_4$$

$$R_2Mg^{2+} + H_2SO_4 \longrightarrow 2RH^+ + MgSO_4$$

يتم بعد ذلك غسيل وشطف الخزان باستخدام مياه يسر لإزالة $CaSO_4$ ، $MgSO_4$. ولكن في حالة استخدام حامض HCl للتجديد، فإنه يتكون $MgCl_2$ ، $CaCl_2$.

$$R_2Ca^{2+} + 2HCl \longrightarrow 2RH^+ + CaCl_2$$

$$R_2Mg + 2HCl \longrightarrow 2RH^+ + MgCl_2$$

HCl مناسب للتجديد بدرجة عالية نظراً لأن كلاً من $CaCl_2$ ، $MgCl_2$ أكثر إذابة.

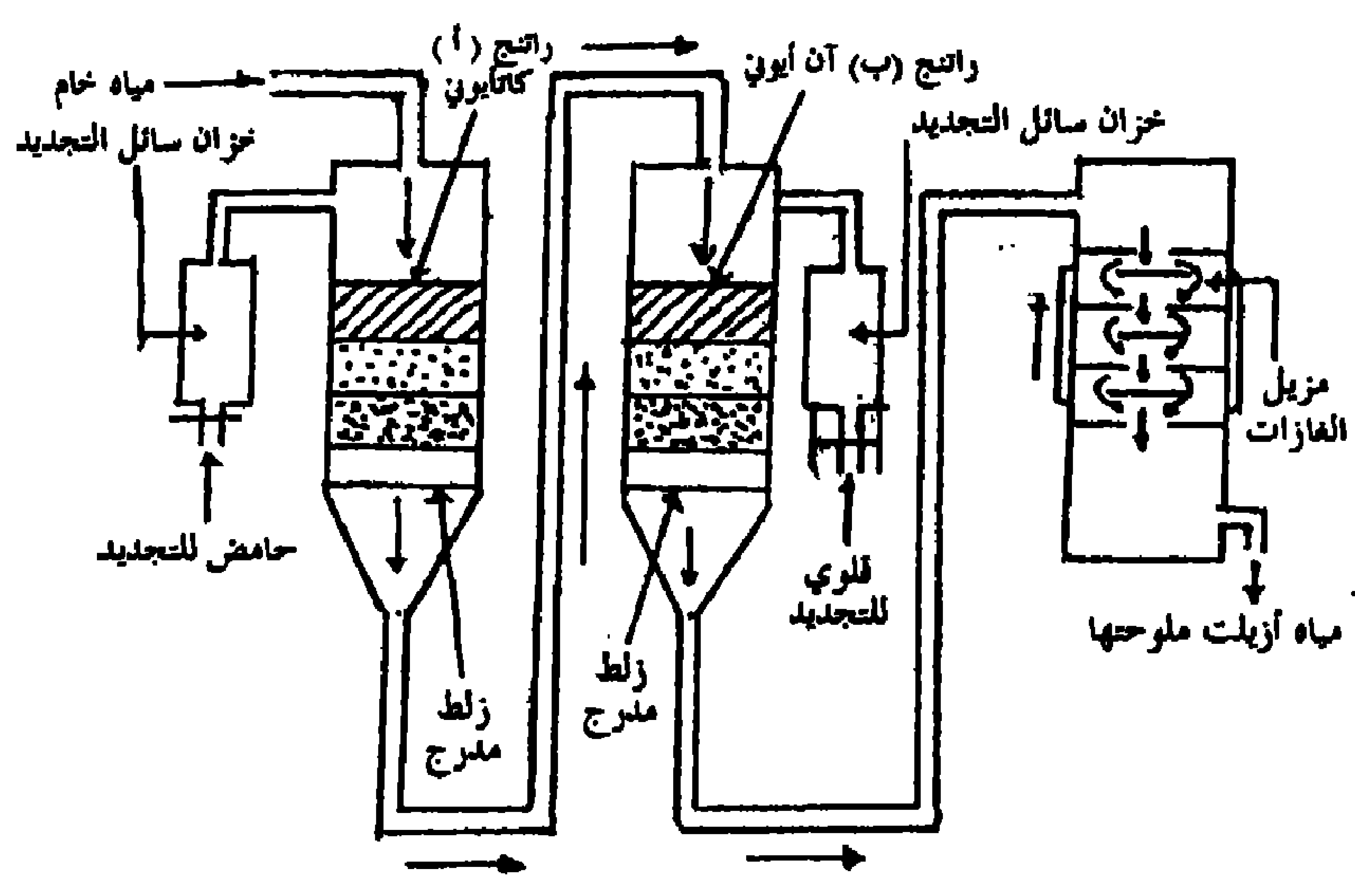
المبادل الآن أيوني يتم تجديده وتنشيطه بالغسيل العكسي ثم بتمرير محلول من NaOH. Na_2SO_4 أو NaCl التي تتكون يتم غسيلها بمياه يسر.

$$R_2SO_4^{2-} + 2NaOH \longrightarrow ROH^- + Na_2OH$$

$$R_2Cl + NaOH \longrightarrow ROH^- + NaCl$$

المبادل الذي تم تجديده وتنشيطه يكون جاهزاً للاستخدام.

المبادلات الأيونية لا تزيل CO_2 والذي تتم إزالته بواسطة جهاز إزالة الغازات Degasifier في عملية إزالة الأملاح (شكل ٧-٤).



شكل ٧-٤: مزيل العسر لإزالة الملوحة

المميزات

- يمكن معالجة عسر المياه عالية الحموضة أو عالية القلوية.
- يتم إنتاج مياه ذات عسر منخفض جداً حتى 2 جزء في المليون.
- الآن أيونات تزال وكذلك الكاتأيونات لذلك فإن مشاكل مثل القصافة القلوية والتآكل يتم خفضها عند استخدام المياه المعالجة لتغذية الغلايات.

العيوب

- المعدات مكلفة بالإضافة إلى الحاجة إلى كيماويات مكلفة للتجديد والتنشيط
- المياه العكرة تقلل من كفاءة العملية.

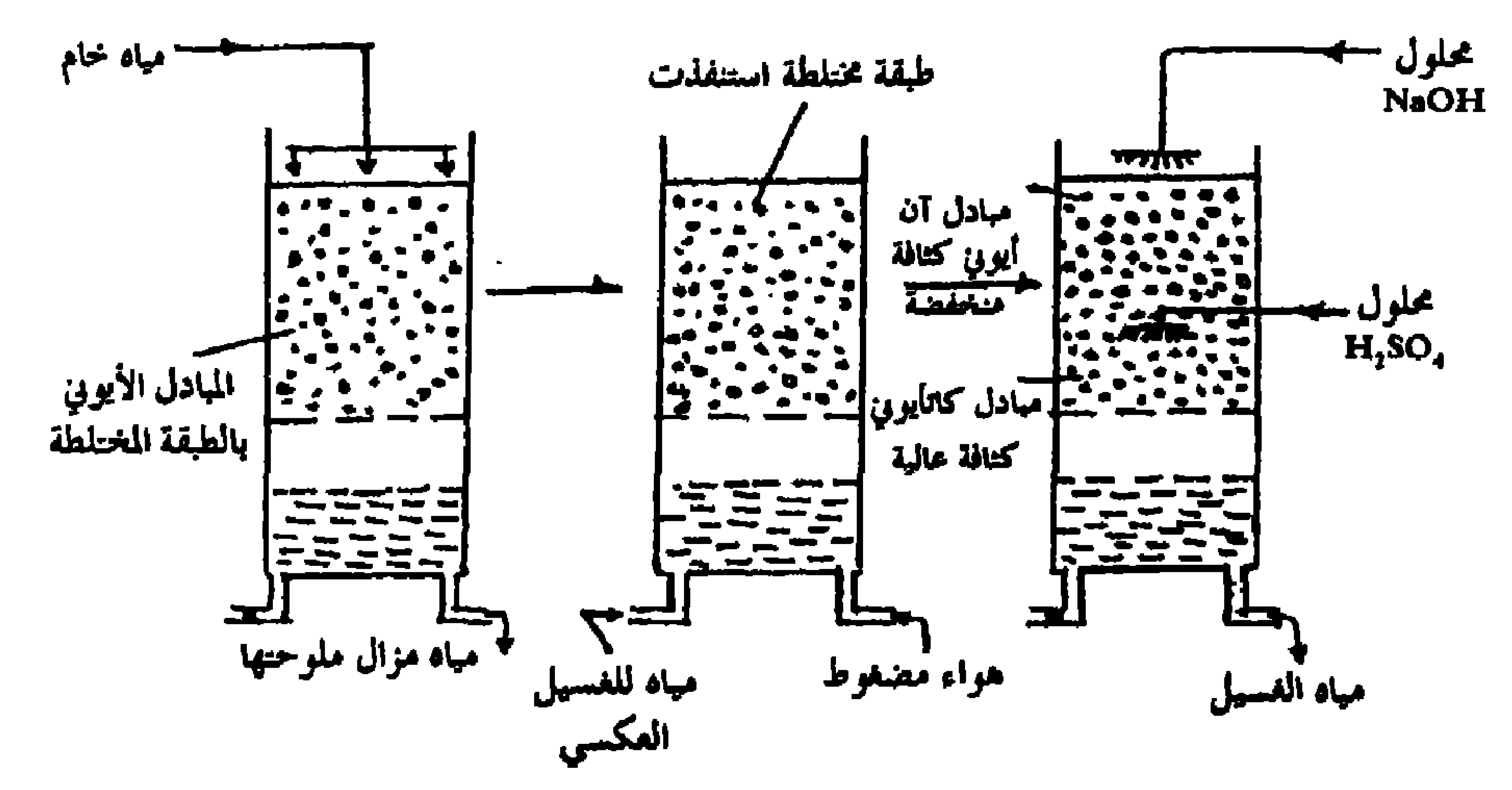
بدلاً من استخدام المبادل الكاتأيوني والمبادل الآن أيوني كل على حدة، فإن عملية إزالة الملوحة Demineralization يمكن تنفيذها باستخدام الطبقة المختلطة.

٧-٣-٥ الطبقة المختلطة لإزالة الأيونات Mixed Bed Deionizer

يتكون جهاز إزالة الأيونات بالطبقة المختلطة من عمود واحد محتوياً على خليط من مبادل كاتأيوني قوي ومبادل آن أيوني قوي. عند مرور الماء العسر خلال هذه الطبقة المختلطة، فإنها تلتصق بنوعي التبادل الأيوني بالتبادل عدة مرات. هذه عملية عالية الكفاءة لتكرار مرور المياه خلال المبادلات الأيونية عدة مرات قبل خروجه، حيث المياه المعالجة في هذه الحالة تحتوي على أقل من واحد جزء في المليون من الأملاح المذابة.

التجديد والتنشيط Regeneration

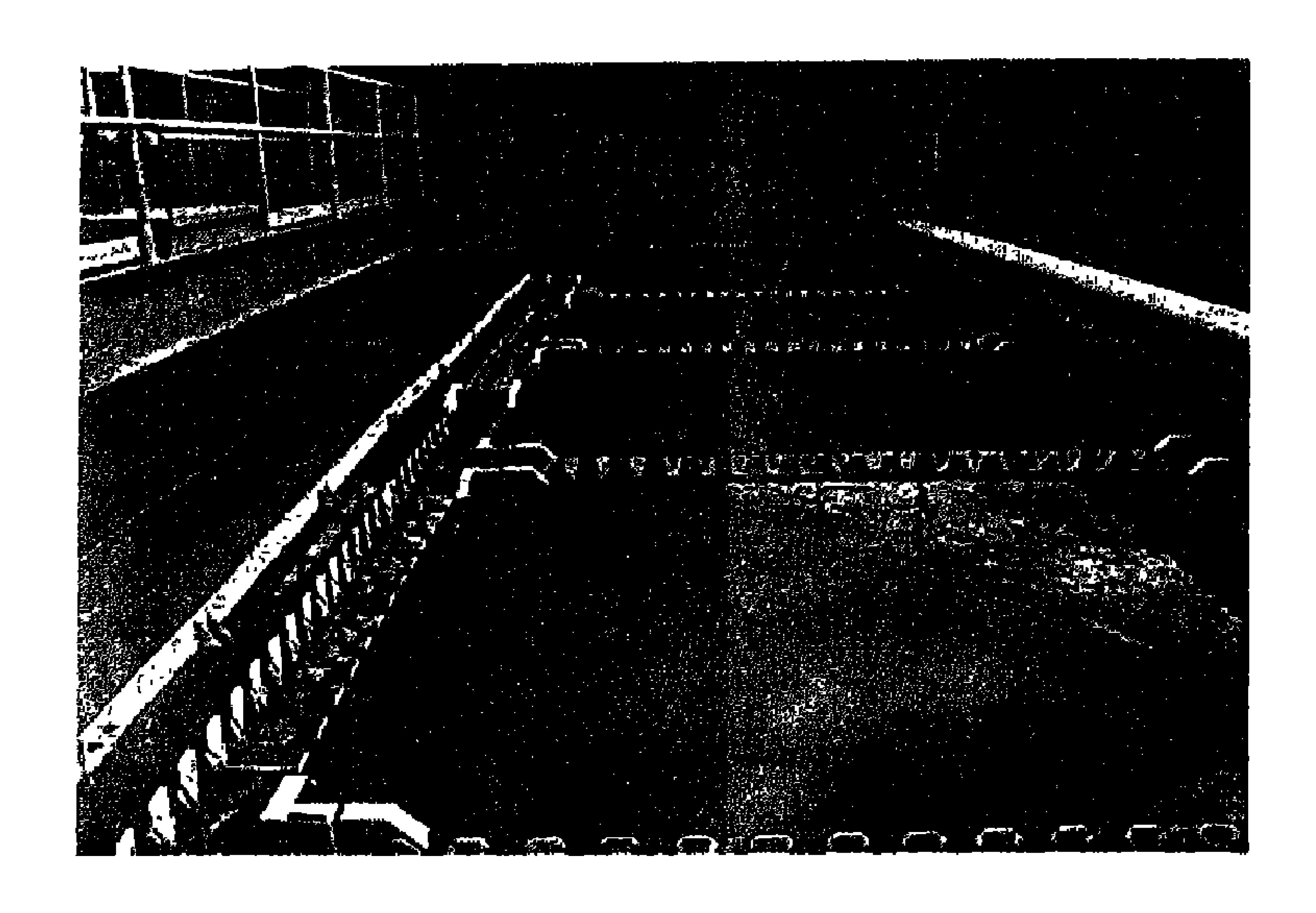
عند استنفاد الراتنج فإنه يتم الغسيل العكسي للطبقة. أثناء الغسيل فإن المبادل الآن أيوني لكونه أخف فإنه يزاح فوق المبادل الكاتأيوني. هذا الفصل الهيدروليكي مفيد جداً حيث إنها تجعل من السهل القيام بعملية التجديد. يتم تجديد المبادل الآن أيوني بإطلاق محلول الصودا الكاوية من أعلى. راتنج المبادل الكاتأيوني يتم تجديده بمحلول H_2SO_4. يتم بعد ذلك غسيل الطبقتين بمياه يسر. يتم خلط الطبقتين ثانياً باستخدام تيار من الهواء المضغوط من أسفل ثم استخدام الجهاز ثانياً.



شكل ٧-٥: تجديد المبادل الأيوني بالطبقة المختلطة

٨

معالجة المياه للشرب وللاستخدام المنزلي



١-٨ مقدمة

من المعروف أن 80٪ من الأمراض في العالم سببها مياه الشرب سواء لتلوثها أو لعدم توفرها بالقدر المناسب للغسيل وللاستخدامات المنزلية الأخرى. عند تدفق المياه فوق سطح الأرض فإنها تلتقط عدداً من الملوثات في شكل جسيمات مذابة من التربة ومن المخلفات المختلفة. بعض من هذه الملوثات يمكن أن يجعل المياه مفيدة للشرب وبعضها يجعل المياه غير آمنة. فمثلاً، أملاح معينة مثل الكالسيوم والمغنسيوم والحديد والفلور تكون مفيدة في حالة وجودها في المياه بكميات معينة طبقاً للمعايير المقررة للشرب والاستخدام المنزلي ولكن عند وجود هذه المواد بتركيزات عالية أو أن تكون متحدة مع ملوثات أخرى فإن المياه تصبح غير مناسبة للاستخدام الآدمي. فمثلاً، المياه يمكن أن تحتوي على مواد سامة عند تلوثها بمياه الصرف الصناعي المحتوي على عناصر الزرنيخ، الباريوم، الكادميوم، الرصاص ...إلخ وهذه العناصر شديدة الضرر حتى في حالة وجودها بكميات صغيرة.

لذلك فإنه يتضح أهمية معالجة المياه لإزالة مختلف الملوثات غير المرغوب فيها وذلك لتصبح آمنة للشرب وللاستخدام المنزلي. معالجة المياه للشرب والاستخدام المنزلي يجب أن تحقق الإمداد المستمر بالكم والنوعية المطابقة لمعايير ومواصفات مياه الشرب.

٢-٨ مواصفات مياه الشرب

تقع معايير مياه الشرب في مستويين هما:

المستوى الأول

المستوى الأول حيث أقصى مستويات للملوثات من الأملاح المذابة يكون مبنياً على تأثيرها على صحة الإنسان.

المستوى الثاني

هذا المستوى يمكن أن يتغير من مكان إلى آخر طبقاً لمذاق ورائحة ولون وعسر المياه ...إلخ، وليس له تأثير كبير على الصحة.

- يجب أن تكون المياه خالية من الأملاح ذات التأثير على الصحة العامة وذلك طبقاً لما هو موضح في الجدول (٨-١).

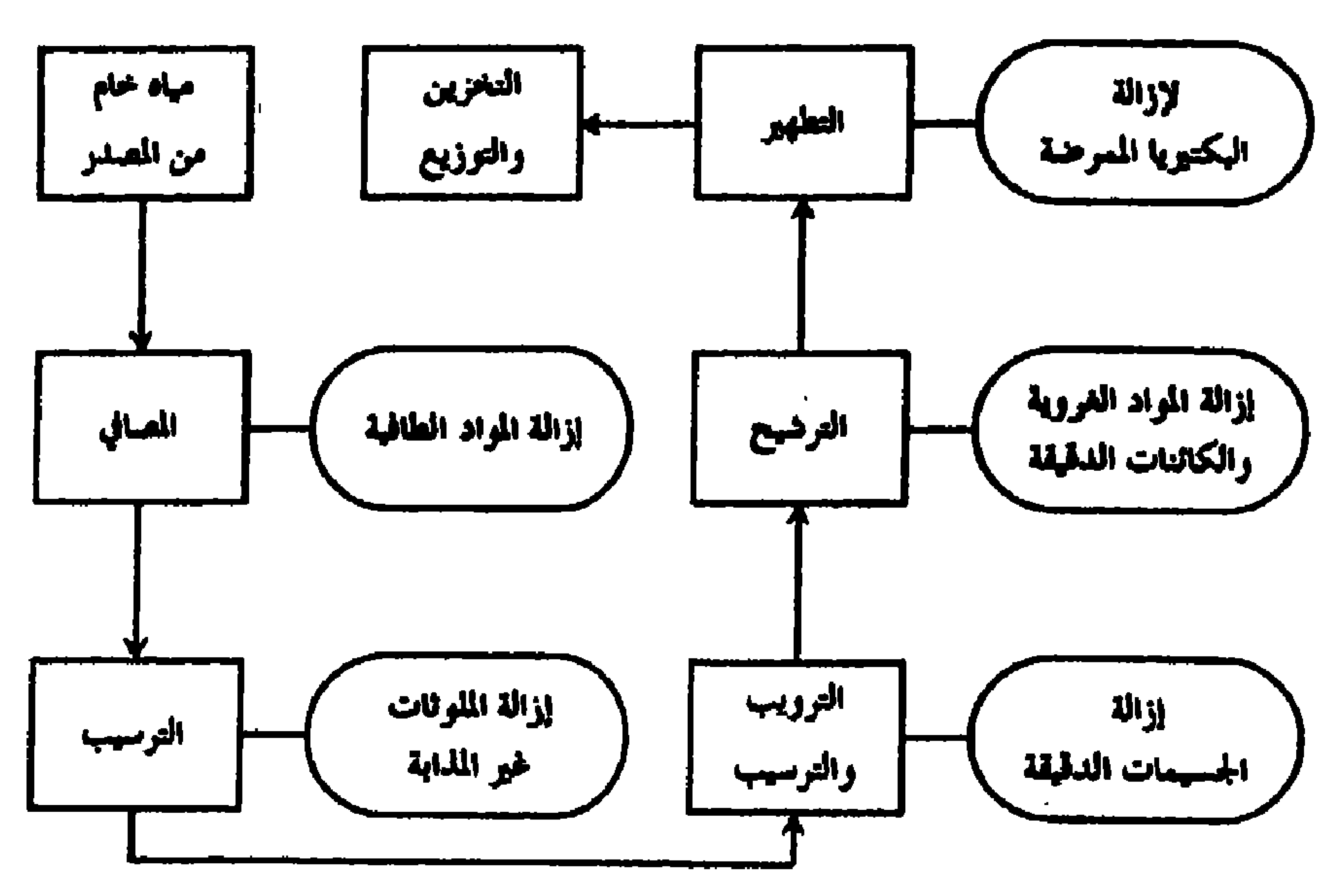
- الرقم الهيدروجيني pH يكون ما بين 6.5–8.5.
- الأملاح الكلية المذابة يجب أن تقل عن 500 جزء في المليون.
- يجب أن تكون خالية من البكتريا المسببة للأمراض، حيث يجب ألا يزيد الكوليفورم عن واحد في 100 سم³.
- يجب أن تكون خالية من الحديد والمنجنيز، حيث المسموح به هو 0.3 ملجم/لتر، 0.05 ملجم/لتر على التوالي. فهذه الأملاح تغير من مذاق المياه وتلوث الملابس عند غسيلها بتلك المياه.
- يجب ألا تكون عدوانية ومسببة لتآكل المواد الملاصقة وإتلافها.
- يجب أن تكون خالية من الغازات المنفرة مثل H_2S ، NH_3 .
- يجب ألا يكونَ بها لون أو مذاق أو رائحة، ورائقة تماماً.

جدول ٨-١: مستويات الملوثات لكيماويات معينة وتأثيرها على الصحة

الملوث	التركيز المسموح به (ملجم/لتر)	التأثير على الصحة العامة في حالة زيادة التركيز
الزرنيخ	0.050	تأثيرات على الجهاز العصبي والسمية
الباريوم	1.000	تأثيرات على نظام الدورة الدموية
الكادميوم	0.010	تأثيرات على الكلى
الكروم	0.050	تأثيرات على الكلى والكبد
الفلور	1.000	تراكمات في العظام ومرض الفلور
الرصاص	0.050	إتلاف الجهاز العصبي المركزي وتأثيرات على الكلى وتأثيرات سامة
الزئبق	0.001	اضطراب الجهاز العصبي المركزي
النيتريت	1.000	امتصاص الأكسجين من الدم
السيلينيوم	0.010	تأثيرات معوية
الفضة	0.050	تغير لون الجلد
الكبريتات	200.000	تهيج الجهاز المعوي

٨.٢ معالجة المياه للشرب والاستخدام المنزلي

معالجة المياه للشرب والاستخدام المنزلي تعتمد إلى حد كبير على كمية ونوعية مياه المصدر. المخطط العام لمعالجة المياه من المجاري السطحية العذبة يمكن أن يكون طبقاً للمراحل الموضحة في الشكل (٨-١).



شكل ٨-١: مخطط لعملية معالجة المياه من المصادر السطحية

أولاً:

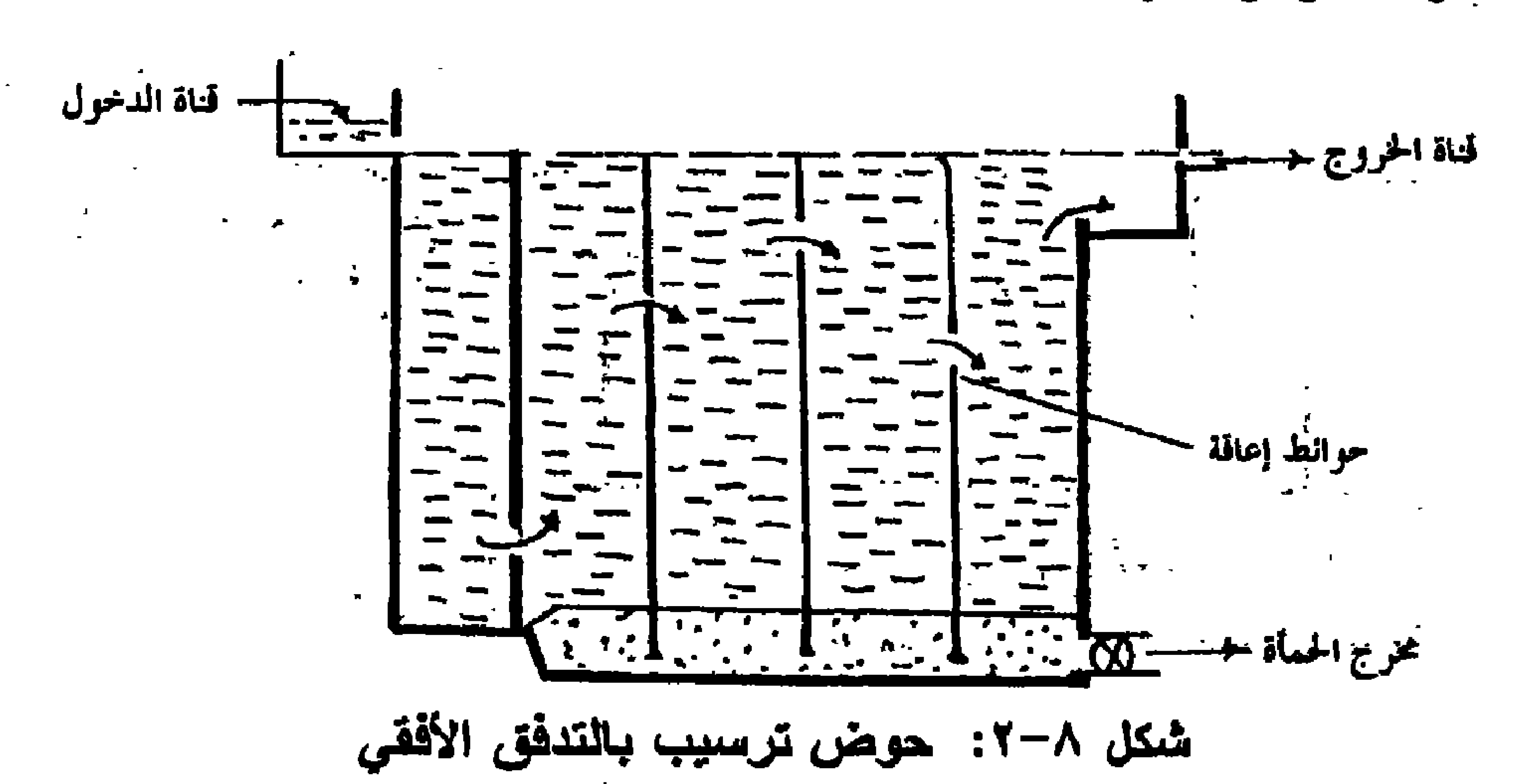
تمر المياه العكرة خلال المصافي ذات الفتحات الواسعة أو الضيقة لحجز الأجسام الصلبة العالقة والطافية.

ثانياً: الترسيب

الترسيب هو عملية حجز المياه في حوض الترسيب لمدة 2–8 ساعات حيث يمكن للمواد العالقة أن ترسب. عملية الترسيب تتم في أحواض ذات تدفق مستمر، حيث يتم بطء التدفق بما يساعد من ترسيب المواد العالقة بفعل الجاذبية. في هذا الحوض يتم خفض التدفق بواسطة حوائط الإعاقة Baffles.

الشكل (٨-٢) يوضح حوض الترسيب بالتدفق الأفقي، والذي يمكن أن يكون في الشكل المستطيل المزود بحوائط إعاقة لخفض سرعة المياه الدخلة؛ نظام عمل حوض

الترسيب بالتدفق المستمر بسيط حيث المياه من إحدى النهايات ويتم جمعها من النهاية الأخرى، أما الحمأة المرسبة فتخرج من مخرج عند قاع الحوض بعد ترسيبها. يمكن خفض السرعة بتوفير السرعة الكافية للرحلة.



شكل ٨-٢: حوض ترسيب بالتدفق الأفقي

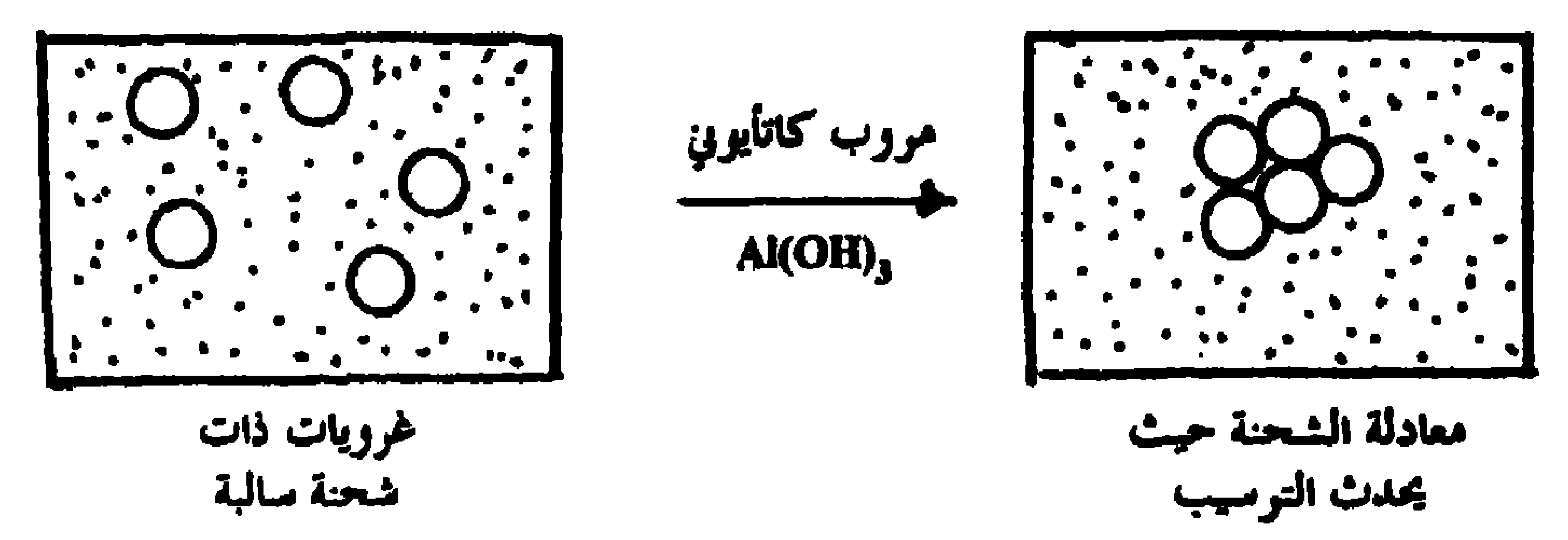
ثالثاً: الترسيب باستخدام مواد الترويب Coagulation

الأجسام الدقيقة العالقة من مواد التربة والمواد العضوية لا ترسب بسهولة ولذلك لا يمكن إزالتها بالترسيب فقط. معظم تلك الجسيمات العالقة تكون في شكل مواد غروية Colloidal وهي عادة ذات شحنة سالبة كما أنها هي المسببة لعكارة الماء. ونظراً لتماثل شحنتها فإن تلك الجسيمات تتنافر ولا تلتصق مع بعضها البعض لتكوين أجسام أكبر ولذلك فإنها تظل عالقة ولا ترسب. ولكن هذه الأجسام يمكن إزالتها بإضافة كيماويات معينة تسمى "المروبات" Coagulants.

عند إضافة المروبات إلى الماء فإنها تكون رواسب جيلاتينية غير مذابة والتي تحتجز الجسيمات الصغيرة العالقة مكونة أجسام ذات أحجام أكبر والتي ترسب بسهولة. عادة يتم إضافة مروبات كاتأيونية لترويب المياه.

المروبات الكاتأيونية تعادل الشحنة السالبة على الجسيمات الغروية العالقة والتي عند تقاربها معاً تتجمع مكونة جسيمات أكبر حيث يمكن أن ترسب بسهولة. المروبات يمكن كذلك أن تمتز الجسيمات الغروية الدقيقة على سطحها مكونة زغبات أكبر Bigger Floc's والتي ترسب بفعل الجاذبية، وهذه العملية تسمى "الترويب".

المروبات المستخدمة عادة في محطات معالجة المياه هـي الـشبه، ألومينـات الـصوديوم وكبريتات الحديدوز. شكل (٨-٣) يوضح عمل المروب الكاتأيوني.



شكل ٨-٣: أداء المروب الكاتأيوني

الشبه $Alum[K_2(SO_4)_3.Al(SO_4)_3.24H_2O]$

عند تفاعل الشبه مع الماء فإنها تكون $Al(OH)_3$ وذلك في حالة وجـود قلويـة في المـاء. في حالة عدم كفاية قلوية الماء فإنه يتم إضافة بعض من القلويات.

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 3CaSO_4 \downarrow + 6CO_2$$

$Al(OH)_2$ الذي يتكون يعمل كزغبات Floc's أو مـروب، والـتي تزيـل الجـسيمات الدقيقة أو الملوثات الغرويـة Colloidal بتعـادل الـشحنة الـتي عليهـا وكـذلك بامتـصاص الجسيمات الغروية مكونة زغبات ثقيلة التي ترسب بسهولة.

ألومينات الصوديوم $NaAlO_2$

في معالجة المياه الحامضية يمكن استخدام ألومينات الصوديوم. وهي مكلفة مقارنة بالشبه. التفاعلات التي تحدث هي كالآتي:

$$NaAlO_2 + 2H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 \downarrow + NaOH$$

$Al(OH)_3$ يعمل بنفس الطريقة كما سبق توضيحه، NaOH يتفاعـل مـع $MgSO_4$ مكوناً $Mg(OH)_2$.

$$2NaOH + MgSO_4 \longrightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

كبريتات الحديدوز $FeSO_4.7H_2O$

تستخدم كبريتات الحديدوز Ferrous Sulphate عندما تكون المياه قلويـة إلى حـد مـا. إذا

كانت المياه غير قلوية فإنه يلزم رفع الرقم الهيدروجيني pH بإضافة $Ca(OH)_2$.

$$FeSO_4 + Mg(HCO_3)_2 \longrightarrow Fe(OH)_2 + MgCO_3 + CO_2 + H_2O$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3$$

المياه العكرة يتم خلطها بسرعة وإتقان مع الكيماويات المطلوبة. وهذا يرسل عندئذ إلى حوض التزغيب Flocculation Basin حيث يكون التقليب البطيء للمياه. أثناء هذا، فإن مركب $A(OH)_3$ يجذب الجسيمات الغروية مكوناً زغبات Floc's.

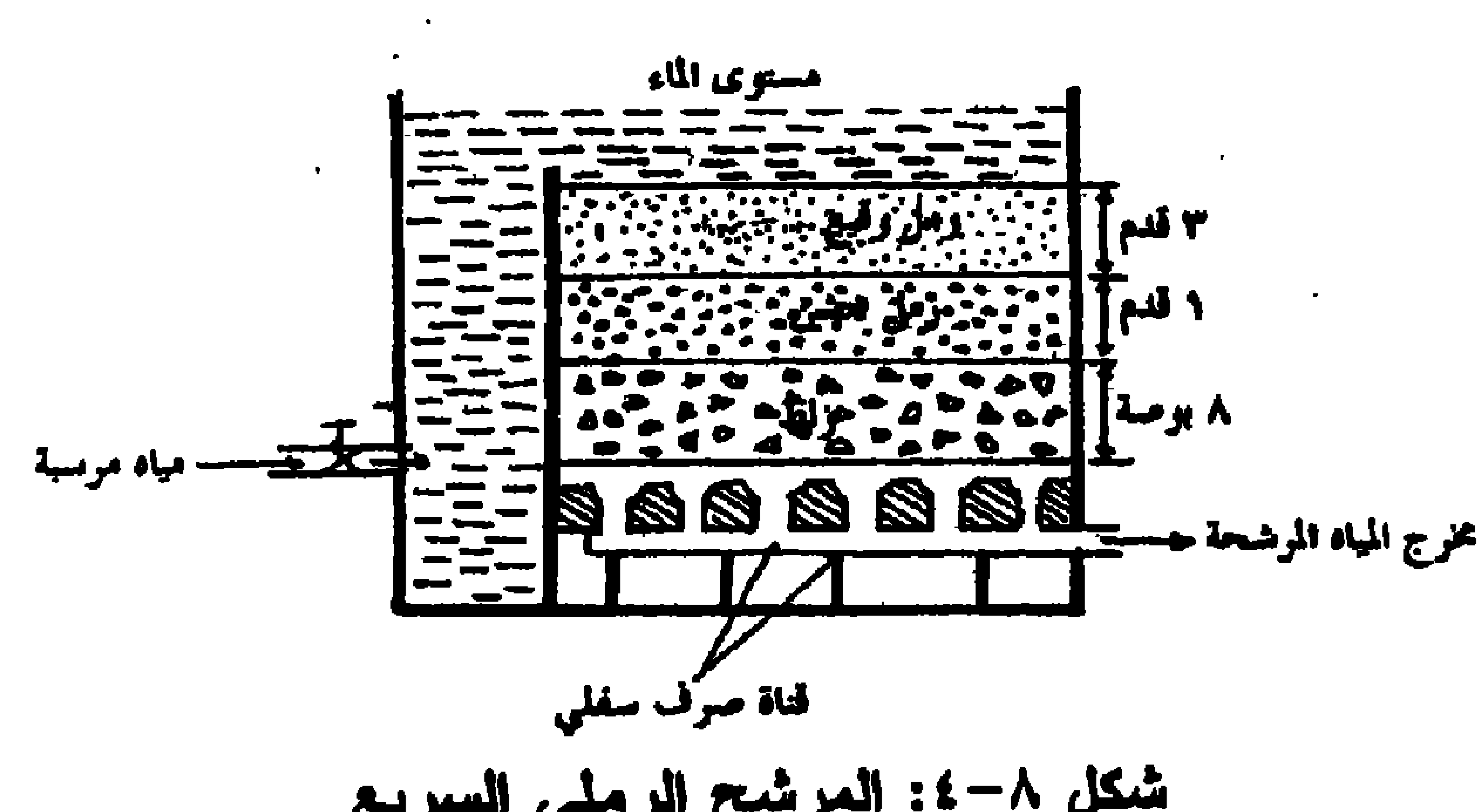
بعد التزغيب، تتدفق المياه إلى حوض الترسيب. الأجسام الصلبة التي تتجمع عند قاع الحوض يمكن إزالتها يدوياً وذلك بتوقف الحوض من آن إلى آخر وغسيل الحمأة المجمعة أو أن تتم الإزالة للحمأة ميكانيكياً باستخدام زحافات.

رابعاً: الترشيح Filtration

يتم ترشيح المياه الخارجة من حوض الترسيب. الترشيح هو عملية إزالة للملوثات غير المذابة الغروية وكذلك البكتريا العالقة بها من المياه بواسطة المرشحات الرملية في المرشحات الرملية السريعة والتي تعمل بالجاذبية أو بالضغط.

أ) المرشحات الرملية السريعة بالجاذبية

وهذه تتكون من حوض مستطيل من الخرسانة. الوسط الترشيحي هو طبقة من الرمل الخشن المحملة على طبقة من الزلط المدرج. يتم غربلة طبقة من الرمل الدقيق فوق طبقة الرمل الخشن. المياه المرشحة. مرشح سريع بالجاذبية (شكل ٨-٤).



شكل ٨-٤: المرشح الرملي السريع

نظافة المرشح تتم بالغسيل العكسي، وقبل الغسيل العكسي يتم إمرار الهواء المضغوط لتقليب الرمل. توجد مرشحات مدمجة آلية حيث تتم النظافة عند فترات زمنية محددة. يتم تجميع مياه الصرف عند الفرع (شكل ٨-٣). المياه التي تم ترسيبها يتم دخولها إلى المرشح الرملي حيث يتم توزيعها بانتظام فوق كل طبقة الرمل الدقيقة. بعد المرور خلال طبقات الترشيح، يتم سحب المياه المرشحة من القاع. عند انسداد طبقة الوسط الترشيحي بالجسيمات العالقة المزالة من الماء، فإنه يجب تنظيفها. يتم نظافة الوسط الترشيحي بالغسيل العكسي أي بعكس تدفق المياه خلال المرشح. يتم كشط الطبقة العليا لرمال الوسط الترشيحي واستبدالها برمال نظيفة. المرشحات الرملية السريعة يحدث لها انسداد من آن إلى آخر بما يتطلب غسيلها كل 24–48 ساعة.

ب) مرشحات الضغط السريع *Rapid Pressure Filters*

مرشحات الضغط تشبه المرشحات الرملية السريعة بالجاذبية، وهي توجد في أوعية مقفلة. تمر المياه خلال مرشح الضغط عند ضغط أعلى من الضغط الجوي. يتم ضغط المياه في المرشح بواسطة الطلمبات.

خامساً: التطهير Disinfection

أثناء عملية الترويب والترسيب والترشيح تتم إزالة كل المواد الصلبة العالقة ومعظم المواد المسببة للون ونسبة قليلة من البكتريا. الخطوة الأخيرة هي التطهير لقتل المتبقي من الكائنات الحية الدقيقة المسببة للأمراض الوبائية Pathogens عملية قتل تلك الكائنات المرضة تسمى "التطهير" أو "التعقيم".

يمكن تطهير المياه بالطرق الآتية :

أ) الكلورة *Chlorination*

الكلورة في أشكالها المختلفة تستخدم عالمياً لتطهير مياه الشرب والاستخدام المنزلي. ذلك لرخص سعرها وقدرتها على الاستمرار في التطهير وسهولة تداول المادة. هذا بالإضافة إلى قدرتها على توفير تأثيرات تطهير متبقية لفترة زمنية طويلة وبذا يمكن منع الحدوث المستقبلي لتلوث المياه.

أداء التطهير للكلور

عند إضافة الكلور إلى الماء فإنه يكون حامض الهيبوكلوراس Hypochlorous Acid أو أيونات الهيبوكلورايت Hypochlorite Ions، والتي لها تأثير فوري قاتل لمعظم الكائنات الحية الدقيقة.

$$Cl_2 + H_2O \xrightarrow{pH>5} HOCl + HCl$$

حامض الهيبوكلوراس غير مستقر ويمكن أن يتحلل إلى:

$$HOCl \underset{pH<7}{\overset{pH}{\rightleftharpoons}} H^+ + O^-Cl$$ أيونات الهيبوكلورايت

التفاعل السابق يتوقف على الرقم الهيدروجيني. تحلل HOCl يكون مؤثراً عند قيم رقم هيدروجيني عالية وعلى العكس. عند $pH < 7$ ، يوجد HOCl بدون تحلل بينما عند $pH < 5$ ، Cl_2 لا يتفاعل ويظل في شكل عنصر الكلور. عند $pH > 10$ ، أيونات OCl تكون موجودة بصفة مستمرة كما في الجدول (٨-٢).

جدول ٨-٢

pH	المركب الموجود باستمرار
5 >	Cl_2
7 > 5 <	HOCl
10 <	O^-Cl

كل الأشكال الثلاثة HOCl، O^-Cl ، Cl_2 الموجودة في عينة الماء تسمى الكلور الحر Free Chlorine. من بين هذه الأشكال الثلاثة وجد أن HOCl هو الأكثر تأثيراً في قتل الكائنات الدقيقة. لهذا السبب، فإن الرقم الهيدروجيني للماء أثناء عملية الكلورة يظل أقل قليلاً من 7 وذلك لمنع تحلل HOCl.

HOCl يتفاعل مع إنزيمات خلايا البكتريا والتي هي أساسية في عمليات النمو والأيض Metabolism. ونظراً لتثبيط نشاط الإنزيمات في خلايا الكائنات الصغيرة بواسطة HOCl فإن البكتريا تموت ولا يحدث تكاثر لتلك الكائنات الصغيرة. HOCl له قدرة قتل للبكتريا 80 ضعفاً أكثر من أيونات O^-Cl .

هذا بالإضافة إلى أن HOCl يتفاعل فوراً مع الأمونيا المحتمل وجودها في الماء لتكوين مختلف مركبات الكلورامين كالآتي:

$$NH_3 + HOCl \longrightarrow NH_2Cl + H_2O \quad (pH > 7.5)$$

$$NH_2Cl + HOCl \longrightarrow NHCl_2 + H_2O \quad (pH = 5 - 6.5)$$

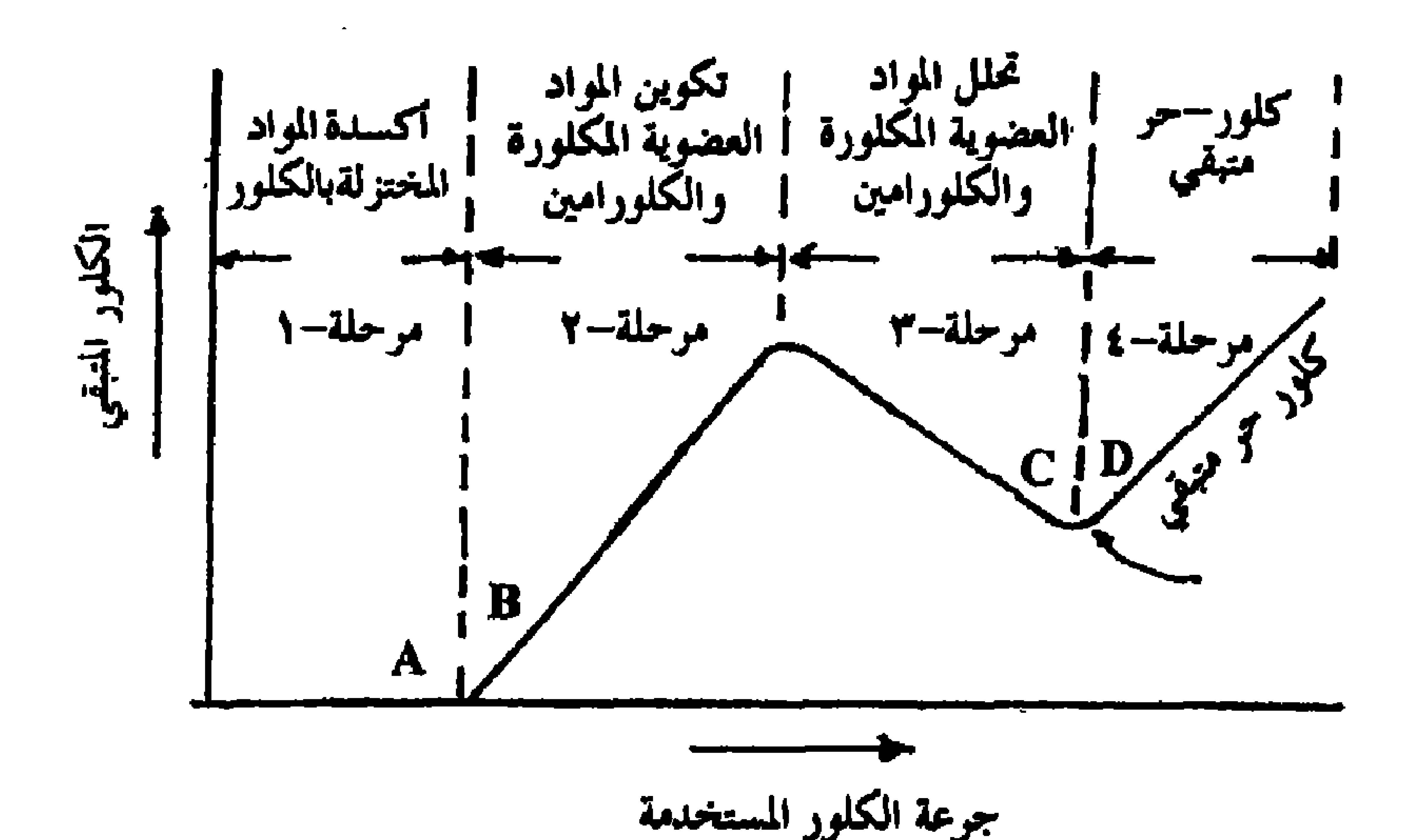
$$NHCl_2 + HOCl \longrightarrow NCl_3 + H_2O \quad (pH < 4.5)$$

في عملية الكلورة العادية، يتم المحافظة على الرقم الهيدروجين أقل قليلاً من 7 أي حوالي 6.5، ولذلك يكون الدايكلورامين $NHCl_2$ هو المركب السائد.

مركبات الكلورامين المتكونة هذه هي مركبات ثابتة ووجد أن لديها خاصية التطهير. وهي تعمل كاحتياطات للكلور، الكلور في هذا الشكل يسمى الكلور المتحد. مقارنة بالكلور الحر فإن الكلور المتحد أقل تأثيراً.

نقطة انكسار الكلورة Break Point Chlorination

كمية الكلور المطلوبة لتطهير المياه تتوقف على كمية الملوثات العضوية وغير العضوية الموجودة في الماء. عند إضافة الكلور إلى عينة الماء ثم تقدير كميته بعد دقائق قليلة، فقد وجد أن الكلور المتاح ليس متساوياً مع كمية الكلور التي أضيفت. العلاقة بين كمية الكلور المضاف إلى الماء وكمية الكلور الحر المتبقي (التي يتم تعيينها معملياً) موضحة في الشكل (٨-٤). المنحنى المبين في الشكل يمكن تقسيمه إلى أربع مراحل.



شكل ٨-٥: منحنى نقطة الانكسار للكلورة

المرحلة الأولى

يلاحظ من الشكل أنه في حالة الجرعات المنخفضة من الكلور فإن كل الكلور المضاف يستهلك ولا يوجد كلور متبقي Residual Chlorine. هذا يرجع إلى حقيقة أن الكلور يتفاعل أولاً مع الملوثات غير العضوية الموجودة في الماء مكوناً الكلوريدات. هذه الكلوريدات ليس لها أي قوة أكسدة متبقية.

المرحلة الثانية

مع زيادة كمية الكلور توجد زيادة مضطردة في كمية الكلور المتبقي. هذه المرحلة يقابلها تكون الكلورامينات أي الكلور يتم استهلاكه بواسطة NH_3 . ولكن الكلورامينات يستجيب لاختبار تقدير الكلور في شكل كلور حر وبذا فإن المنحنى يمثل الكلور المتاح من المتبقي المتحد Combined Residuals الكلوراميتات تظل في كتلة الماء لمدة زمنية أطول حيث يمكنها قتل الكائنات الحية الدقيقة حتى ولو كانت في شبكة التوزيع. في نفس الوقت فإن هذه المرحلة تقابل كذلك تكوين المركبات العضوية المكلورة بدون أكسدتها. وهذه مسئولة عن الرائحة المنفرة والمذاق المنفر في الماء.

المرحلة الثالثة

عند زيادة جرعة الكلور، تحدث الأكسدة الكاملة للكلورومينات والمركبات العضوية المكلورة باستخدام الكلور وبالتالي فإن الكلور الحر المتبقي يقل ويظل إلى نقطة حيث تمام الأكسدة التدميرية. وهذه النقطة تعرف بـ"نقطة الانكسار" Break Point. الكلور حتى نقطة الانكسار يؤكد تمام التدمير للمركبات العضوية المسببة لسوء المذاق والرائحة.

المرحلة الرابعة

بعد نقطة الانكسار، فإن كمية الكلور المضافة لا تستخدم في أي تفاعل ويتطابق الكلور المتبقي مع الكلور المضاف. لذلك فإنه يتاح الكلور الحر وذلك للتفاعل مع أي مواد قد توجد في الماء.

لذلك فإنه يمكن تعريف نقطة الانكسار لكلورة الماء أنها الكلورة إلى الحد الذي يتم فيه تدمير وقتل الكائنات الدقيقة والمواد المسببة للمذاق والرائحة في الماء.

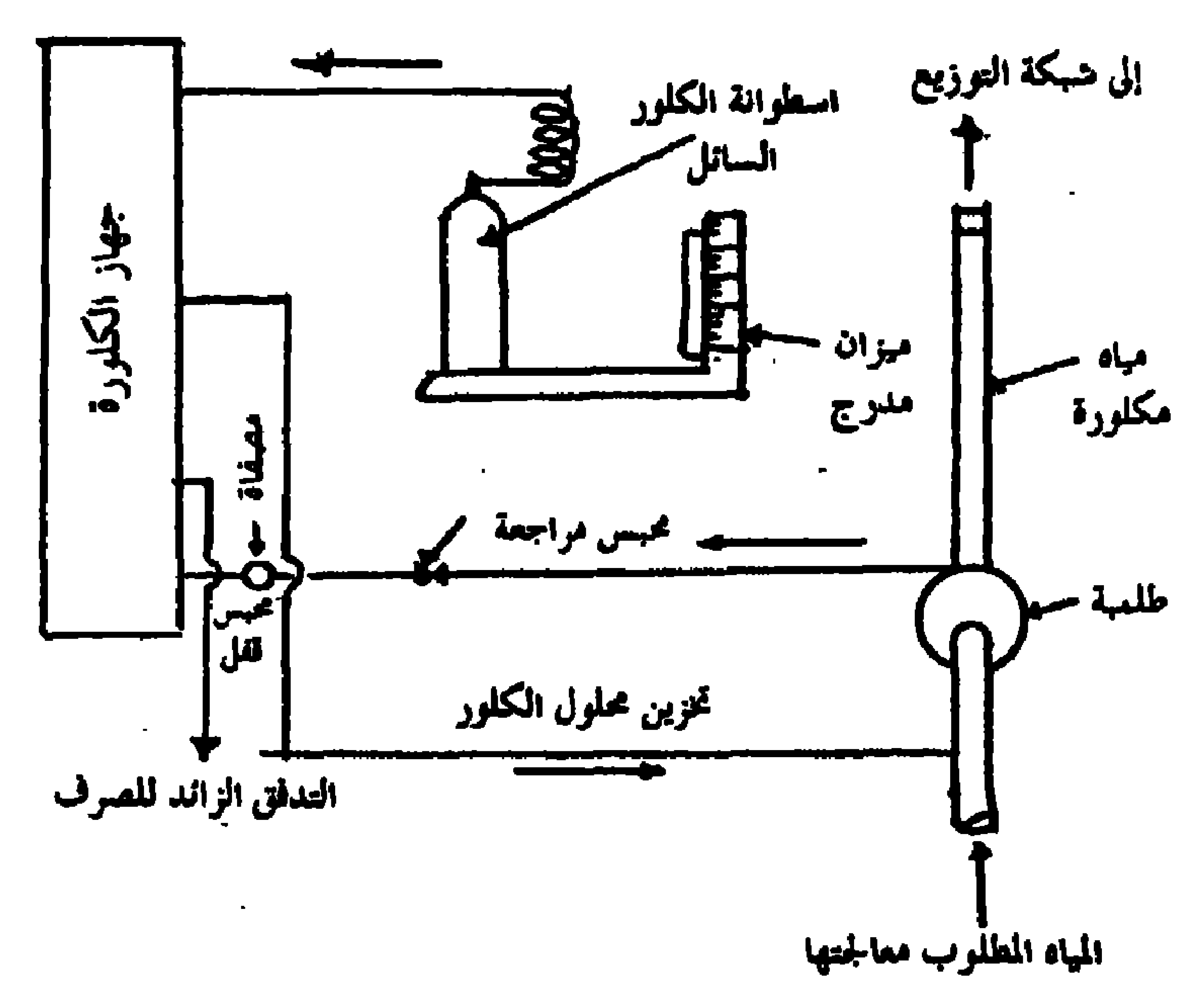
الكلورة بعد نقطة الانكسار تزيد الكلور المتبقي الحـر ($O^{-}Cl$ ، $HOCl$، Cl_2). الكلـور الحر وكذلك الكلور المتحد (الكلورامينات) تسبب قتل للكائنات الدقيقة. الكلور الحر يقتل فوراً الكائنات الدقيقة المرضة. بينما الكلـور المستخدم يـوفر تـأثير مقاومـة بكتيريـة لمـدة طويلة. لذلك فإنه لاستخدام الكلور كمطهر مؤثر فإن جرعة الكلـور يجـب أن تكـون أعلـى قليلاً من نقطة الانكسار. عموماً، يكون الماء تم تطهيره جيداً إذا كان الكلور الحـر المتبقـي حوالي 0.20 جزء في المليون أي أن الكلور المضاف إلى الجرعة حتى نقط انكسار 0.24 جزء في المليون. الكمية أكبر من 0.20 جزء في المليون من الكلور الحر المتبقي تسبب المذاق المنفر وهي ضارة حيث تثير غشاء الجهاز الهضمي.

الأشكال المختلفة التي يمكن بها استخدام الكلور

عادة يضاف الكلور إلى الماء في الأشكال الآتية:

١. غاز الكلور/سائل

الكلور الجزيئي يمكن استخدامه في الماء في الشكل السائل أو الغازي، ذلك رغم أن الـشكل السائل هو المفضل. الكلور السائل أثقل من الماء مرة ونصف وعادة يحفظ في أسـطوانة مـن الصلب تسمى "المكلور" Chlorinator.



شكل ٨-٦: مخطط لجهاز الكلور والتغذية بالمحلول

المكلورات تستخدم الكلور السائل، حيث تأخذ الكلور من الوعاء وتخلطه مع كمية صغيرة من الماء لتكوين محلول كلور قوي. يتم تغذية محلول الكلور في خط المياه الخارجة من المرشح نحو الخزان الأرضي وأحياناً قبل الترشيح مباشرة وذلك بواسطة حاقن الكلور Injector بما يحقق زمن مكث والتصاق لا يقل عن 30 دقيقة مع وجود كلور حر متبقي في الشبكة عند صنبور آخر مستهلك لا يقل عن 0.1 جزء في المليون (شكل ٨-٦).

المميزات

الكلور السائل يستخدم حالياً على مستوى العالم وذلك للمميزات الآتية:

- يمكن تخزينه لمدة زمنية طويلة بدون أي مخاطر بسبب تلفه.
- متاح بسعر مناسب.
- يشغل مكاناً للتخزين ولا توجد حمأة عند استخدامه.
- مطهر قوي جداً وقد يظل في الماء كمتبق لزمن كاف وخاصة إذا كان NH_3 موجوداً في الماء.

٢. **الهيبوكلورايت (مسحوق التبييض) Hypochlorites (Bleaching Powder)**

- يمكن استخدام كالسيوم هيبوكلورايت ومغنسيوم هيبوكلورايت لكلورة الإمدادات المنزلية الصغيرة بالمياه. عند إذابة الهيبوكلورايت في الماء فإنه يكون أيون الهيبوكلورايت.

$$Ca(OCl_2)_2 \xrightleftharpoons{H_2O} Ca^{2+} + 2OCl$$

OCl يمكن أن يتحد مع أيونات الهيدروجين الموجودة في الماء.

$$OCl^- + H^+ \underset{pH>8}{\overset{pH<7}{\rightleftharpoons}} HOCl \text{ مبيد الكائنات}$$

HOCl وكذلك OCl يسبب التطهير للماء. هيبوكلورايت الكالسيوم المتاح تجارياً يحتوي على 70٪ من الكلور المتاح.

- مسحوق التبييض $CaOCl_2$ يحتوي على 30٪ كلور متاح وهو لا يستخدم نظراً لأنه غير مستقر عند التعرض للضوء.

ﷴ هيبوكلوريت الصوديوم NaOCl وهو متاح في شكل سائل بنسبة تركيز 15٪، ويستخدم في تطهير إمدادات المياه الصغيرة. كل من هيبوكلوريت الكالسيوم وهيبوكلوريت الصوديوم يمكن استخدامها في تطهير مياه حمامات السباحة الصغيرة للأطفال وعيوب هيبوكلورايت هو رفع الرقم الهيدروجيني للماء وملح الكالسيوم يزيد عسر الماء كما أنه يتلف مع التخزين لمدة طويلة هذا بالإضافة إلى احتوائه على كمية صغيرة من الكلور.

٣. استخدام أقراص الكلور Chlorine Tablets

أحياناً تستخدم أقراص الكلور لتطهير كميات صغيرة من الماء ولكنها مطلقة. وهي متاحة بمسميات مختلفة مثل Halazone Tablets. أقراص الكلور يمكن استخدامها لتطهير مياه الخزانات العلوية أو في معالجة إمدادات المياه الجوفية.

٤. استخدام الكلورامينات Chloramines

الكلورامينات مستقرة إلى حد ما، فعند خلط الكلور مع NH_3 بنسبة 1:2 بالحجم، فإنه تتكون الكلورامينات.

$$Cl_2 + NH_3 \longrightarrow ClNH_2 + HCl$$

بسبب استقرارها فإن الكلورامينات تظل في الماء كمتبق لفترة زمنية كافية (مقارنة بالكلور والذي يمكن أن يتبخر بعد بعض الوقت). ولذلك فإنها توفر ضماناً لعدم حدوث التلوث. ولكنهما ضعيفة التطهير مقارنة بالكلور الحر. تتلخص مميزات استخدام الكلورمينات في الآتي:

ﷴ لا تسبب رائحة منفرة أو مذاقاً منفراً حتى في حالة استخدامها بكميات كبيرة.

ﷴ مفيد جداً في حالة وجود الفينولات Phenols. ذلك لأن الكلور الحر يتفاعل مع الفينول مكوناً الكلوروفينولات والتي تسبب مذاقاً منفراً للمياه. ولكن الكلورامينات لا تكون الكلوروفينولات وبذلك لا يتم ظهور مثل هذا المذاق المنفر.

٥. استخدام غاز ثاني أكسيد الكلور ClO_2 Gas

غاز ثاني أكسيد الكلور يعتبر مطهراً قوياً ومؤثراً جداً، حوالي 2.5 ضعف قوة وتأثير

الكلور. فهو ينتج بتمرير غاز الكلور خلال كلوريت الصوديوم.

$$2NaClO_2 + Cl_2 \longrightarrow 2NaCl + 2ClO_2$$

غاز ثاني أكسيد الكلور مكلف وغير مستقر ويجب استخدامها مباشرة بعد إنتاجه. ولكن نظراً لأن تأثير ClO_2 يظل لا يتغير مع ارتفاع الرقم الهيدروجيني (pH 6-10)، فإنه يمكن أن يستخدم في معالجة وتطهير المياه عالية القلوية.

إزالة الكلور Dechlorination

إن الكلورة الزائدة أي التي تزيد عن 2 جزء في المليون تعد نقطة الانكسار تنتج رائحة ومذاقاً منفراً للمياه. عملية إزالة الكلور من الماء يمكن أن تتم بما يحقق وجود كلور متبق كاف في الماء من 1–2 جزء في المليون. وإلا تتم إضافة الكلور للمحافظة على استمرارها المتبقي. إزالة الكلور تتم باستخدام كيماويات مثل غاز SO_2، $Na_2S_2O_3$، Na_2SO_3 ...إلخ. التفاعلات التي تحدث هي كالآتي:

$$SO_2 + Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2HCl$$

$$Na_2SO_3 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$

ب) التطهير باستخدام الأوزون *Ozone*

غاز الأوزون يعتبر مطهراً قوياً جداً. يمكن تحضيره بتمرير تيار كهربائي عال خلال تدفقات من الهواء في غرفة مغلقة.

$$3O_2 \longrightarrow 2O_3$$

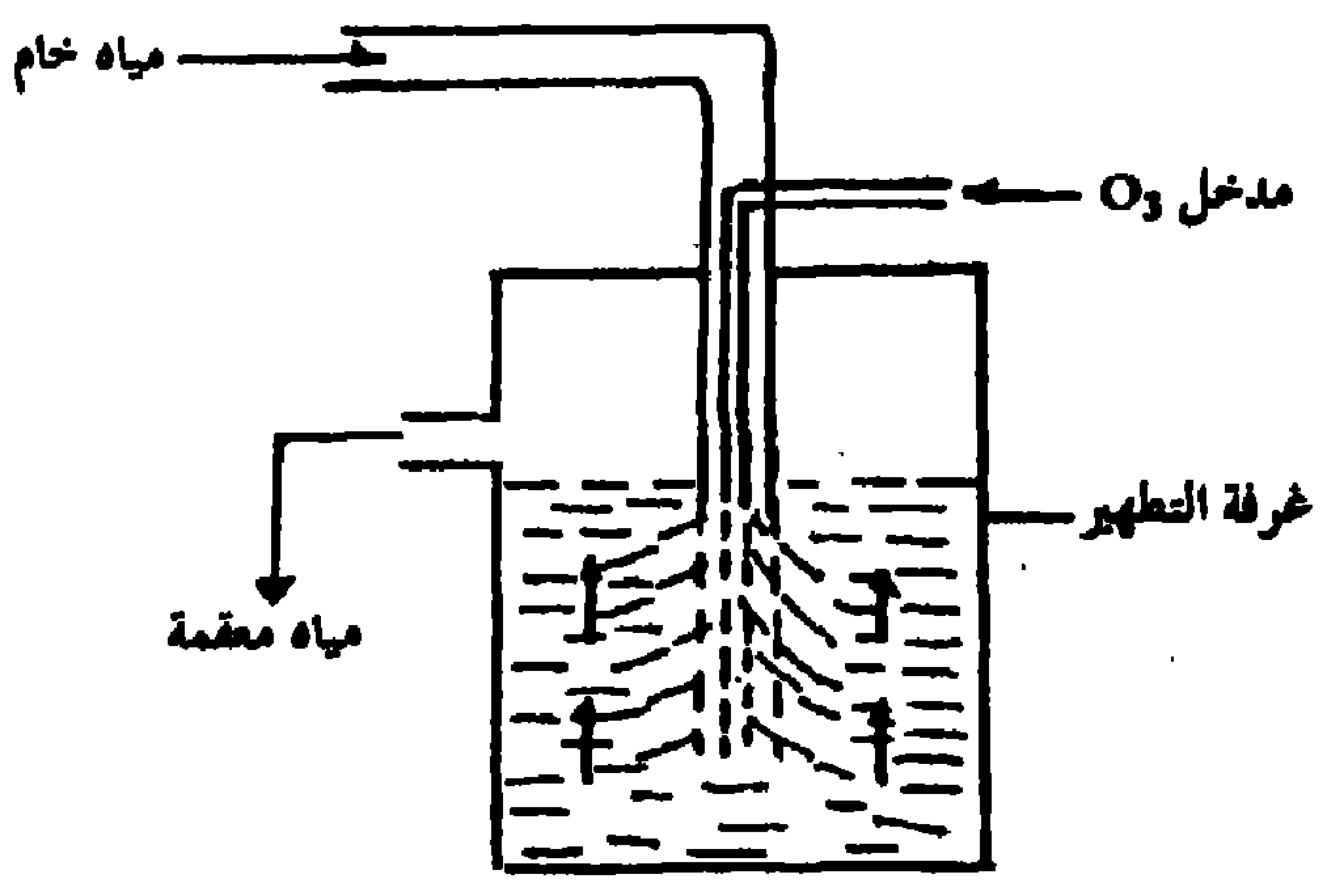
الأوزون غاز غير مستقر ويتحلل سريعاً لإنتاج أكسجين حديث التوليد وقوي.

$$O_3 \longrightarrow O_2 + [O]$$

الأكسجين المنتج Nascent له قوة أكسدة عالية ويزيل المواد العضوية ويقتل البكتريا.

أثناء المعالجة، يتم تصنيع غاز الكلور ودخوله في شكل فقاعات إلى الماء الموجود في حوض التطهير المزود بمداخل وخارج للماء. كذلك يتم توفير مدخل منفصل للأوزون. يتم سحب المياه التي تم تطهيرها من أعلى. كل من الأوزون والكلور من المطهرات، حيث لكل منهما مميزاته وسلبياته.

الكلور يفضل عن الأوزون حيث الأخير مكلف ولكنه يستخدم في بعض البلاد.



شكل ٨-٧: التعقيم بالأوزون

مميزات الأوزون

- الأوزون يزيل اللون والمذاق والرائحة من الماء بالإضافة إلى قتل البكتريا.
- نظراً لأن الأوزون غير مستقر فإنه لا يترك أي متبق.
- زيادة الأوزون غير ضارة حيث إنه يتحلل إلى الأكسجين.

عيوب الأوزون

- الأوزون مكلف جداً ولذلك يكون استخدامه لمعالجة مياه الاستخدام المنزلي غير اقتصادي.
- نظراً لعدم وجود متبق لذلك فإنه لا يوجد ضمان لتطهير المياه بعد إعادة تلوثها.
- لا يمكن توفيره والإمداد به في شكل أسطوانات ولكن يحتاج إلى جهاز توليد الأوزون Ozonizer لإقامة في موقع المعالجة.

جـ) الأشعة فوق البنفسجية *Ultra-Violet Rays*

الأشعة فوق البنفسجية UV توجد في ضوء الشمس ولكن يمكن إنتاجها بتمرير تيار كهربي خلال زئبق في بصيلة من الكوارتز. لذلك فإن مصابيح بخار الزئبق الموجودة في بصيلات الكوارتز يمكن استخدامها كمصدر جيد للأشعة فوق البنفسجية. تلك الأشعة عالية التأثير في قتل كل أنواع البكتريا. لأغراض التطهير فإن مرور الماء عدة مرات حول

بصيلات الكوارتز Quartz Bulbs التي تبعث الأشعة فوق البنفسجية. هذه الأشعة يمكنها الاختراق حتى مسافة 10 سم ولذلك فإن عمق المياه فوق البصيلة يجب ألا يزيد عن 10 سم.

التطهير بالأشعة فوق البنفسجية لا يسبب حدوث أي مذاق أو رائحة منفرة للمياه نظراً لعدم إضافة أي كيماويات. ولكن طريقة التطهير بالأشعة فوق البنفسجية مكلفة وغير مناسبة لتطهير الإمدادات الضخمة. ولكن يمكن استخدامها لتطهير كميات صغيرة من المياه في الأماكن حيث التكلفة تكون عاملاً مقبولاً.

د) برمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$

تستخدم برمنجنات البوتاسيوم كمطهر عندما تكون ملونة بكمية قليلة من الكائنات الحية الدقيقة. فهي تضاف بكميات صغيرة مثل 0.05 إلى 0.10 جزء في المليون حتى للمياه المرشحة والمكلورة. وهي مادة مطهرة محببة لتطهير مياه الآبار في القرى. إضافة برمنجنات البوتاسيوم ينتج لوناً قرنفلياً. ولكن في حالة اختفاء هذه اللون فإن هذا يعني أن هناك كماً كبيراً من المواد العضوية موجودة في الماء بما يتطلب إضافة كمية زائدة من $KMnO_4$.

برمنجنات البوتاسيوم غير مكلفة وسهلة التداول والاستعمال، ولكنها لا تزيل كل البكتريا من الماء. طريقة التطهير هذه لا يوصى بها إلا لتطهير مياه الآبار حيث تكون المياه غير ملوثة بالبكتريا وخاصة إذا تم سحب المياه على أعماق تزيد عن 40 متراً من سطح الأرض.

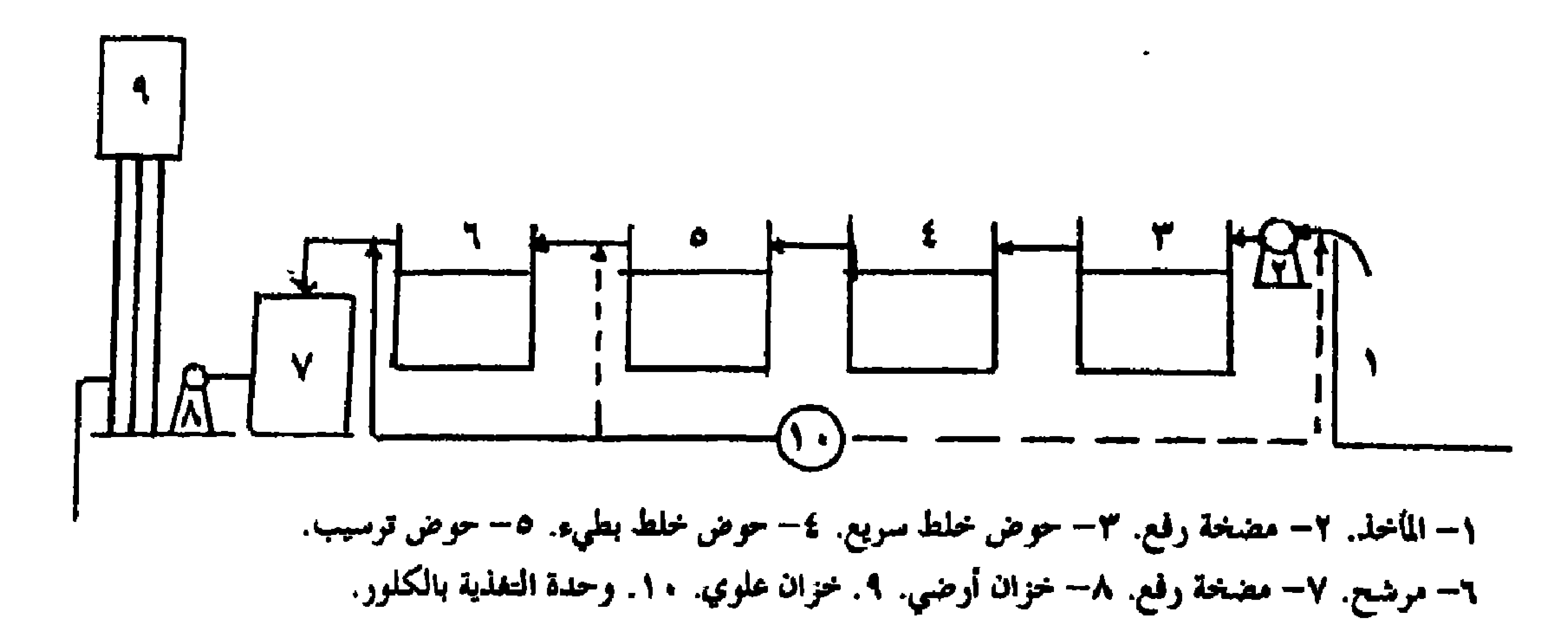
هـ) الغليان *Boiling*

المياه المستخدمة للأغراض المنزلية يمكن تطهيرها بالغليان لمدة 5–20 دقيقة وذلك للمياه المرشحة. هذه الطريقة مفيدة جداً وذلك في حالة استخدامها على مستوى الأسرة لتجنب حالات التلوث البكتيري الناتج عن اختلاط مياه الشرب بالمياه الجوفية الملوثة بمياه الصرف. غلي الماء يفيد في قتل الكائنات الحية الدقيقة، طرد الكيماويات المسبب لسوء المذاق والرائحة مثل الكلور والنشادر والمواد العضوية الأخرى وذلك بتبخيرها، الغليان يعمل على خفض لزوجة المياه بما يساعد على سرعة ترسيب المواد الصلبة العالقة. كذلك

غليان المياه يساعد على ترسيب عسر الكالسيوم المؤقت والمسبب لأمراض تصلب الشرايين.

إنه بالإضافة إلى الطرق السابق ذكرها فإنه أحياناً يتم إضافة أقراص من اليود ومن البروم إلى الماء لقتل البكتريا.

الخطوات الرئيسية السابق ذكرها لمعالجة مياه الشرب والاستخدام المنزلي موضحة في الشكل (٨-٨).



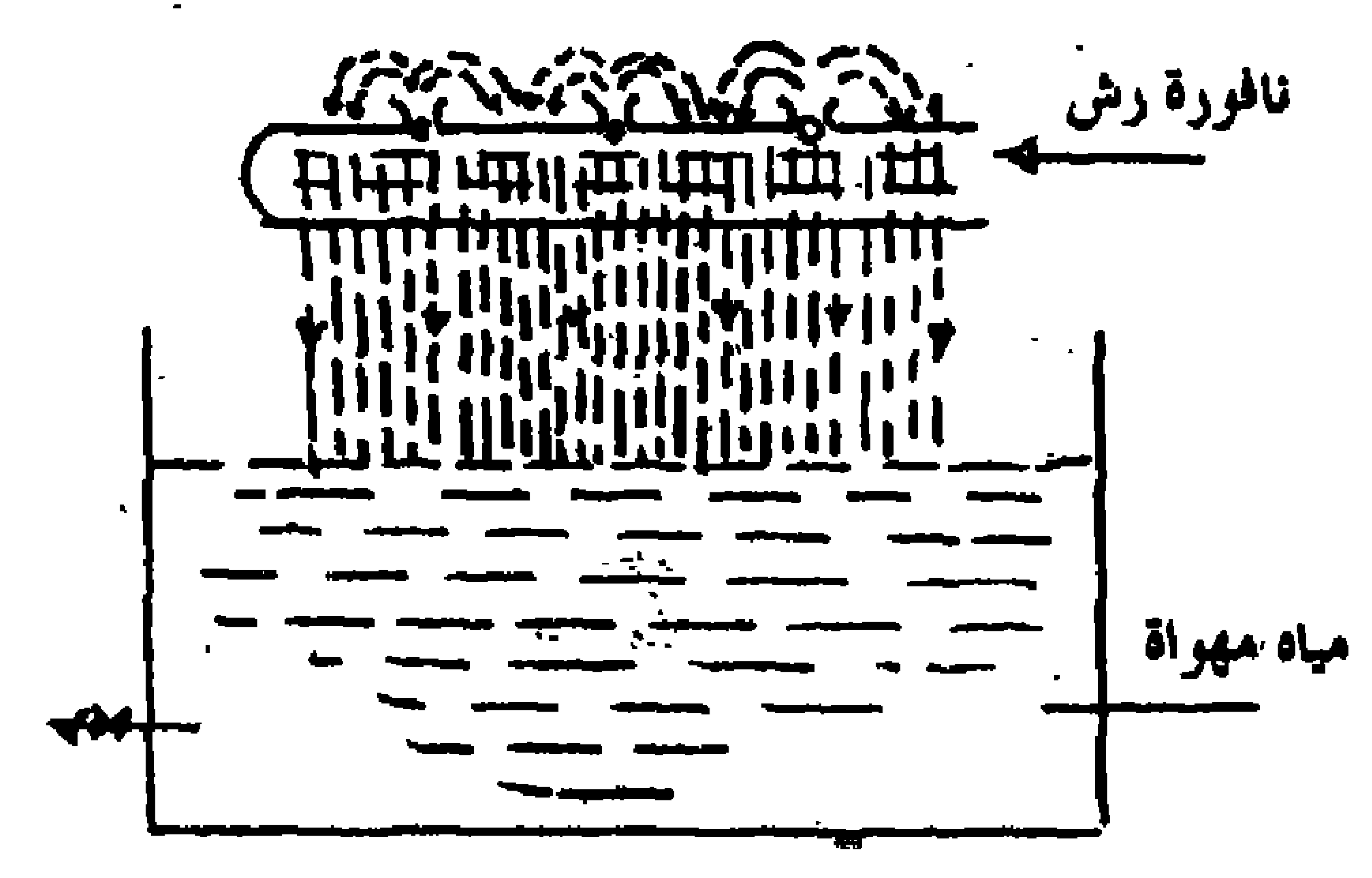
١- المأخذ. ٢- مضخة رفع. ٣- حوض خلط سريع. ٤- حوض خلط بطيء. ٥- حوض ترسيب. ٦- مرشح. ٧- مضخة رفع. ٨- خزان أرضي. ٩. خزان علوي. ١٠. وحدة التغذية بالكلور.

شكل ٨-٨: مراحل التنقية لمياه الشرب من المصادر السطحية العذبة

بجانب طرق المعالجة العادية تلك فإنه يلزم أحياناً معالجات معينة لإزالة المواد المعدنية، المذاق، الرائحة، اللون ...إلخ من الماء، وهذه سيتم تناولها باختصار كالآتي:

أ) التهوية *Aeration*

في عملية التهوية يتم الالتصاق الجيد للماء مع الهواء وذلك لامتصاص الأكسجين وللتخلص من CO_2. عملية التهوية تساعد كذلك في قتل الكائنات الحية الدقيقة إلى حد معين. تهوية المياه يمكن أن تتم باستخدام نافورات الرش Spray Nozzles. في هذه الطريقة يتم رش المياه في الهواء أو في الجو خلال باثقات خاصة التي تفتت المياه إلى نقاط صغيرة، وبذا تساعد على خروج الغازات المذابة مثل CO_2 وامتصاص الأكسجين، عادة عملية التهوية هذه تتم للمياه ذات المحتوى المنخفض من الأكسجين والتركيز العالي من الغازات المذابة مثل CO_2 (الشكل ٨-٩).



شكل ٨-٩: التهوية خلال نافورات الرش

ب) المعالجة بالكربون المنشط *Activated Carbon*

الكربون المنشط هو كربون معالج والذي يمتلك خاصية الامتصاص وجذب الملوثات مثل الغازات والسوائل والأجسام الدقيقة. وهو يستخدم على نطاق واسع لإزالة المذاق والرائحة من مياه الإمداد للاستخدامات المنزلية.

يتم تحضير الكربون المنشط بتسخين أو بتفحم Charring الخشب أو نشارة الخشب عند حوالي 500°م في وعاء مغلق ثم الحرق (الأكسدة) البطيء في ظروف محكمة عند 800°م. بذلك فإن كل الهيدروكربونات تتم إزالتها والمتبقي يسمى "الكربون المنشط". الكربون المنشط عالي المسامية وذو قدرة عالية على الامتصاص، فهو يستخدم عادة إما في شكل مسحوق Powdered Activated Carbon (PAC) حيث يضاف إلى الماء قبل الترشيح. كما يستخدم حبيبات الفحم المنشط GAC حيث تضاف كطبقة عليا ضمن الوسط الترشيحي في المرشح الرملي السريع. حيث تزيل المواد العضوية المذابة والغازات المذابة. إعادة تنشيط حبيبات الكربون المنشط تتم بالتسخين أو بالمعالجة الكيماوية. الكربون المنشط له مساحة سطحية عالية، حيث حفنة منه تكون لها مساحة سطحية حوالي واحد هكتار.

جـ) المعالجة بكبريتات النحاس $CuSO_4.7H_2O$

كبريتات النحاس تساعد في إزالة اللون والمذاق والرائحة من المياه. يمكن إضافتها للمياه المعالجة في شبكة التوزيع، ولكن استخدامها الرئيسي هو بإضافتها إلى الأحواض المفتوحة

وذلك لمقاومة نمو الطحالب والتي تسبب المذاق المنفر للماء. كما أن كمياتها يجب أن تكون مقدرة نظراً لأنها سامة إلى حد ما ولا يتم اللجوء إليها إلا في حالة معالجة مياه الصرف الصحي فقط.

د) إزالة الحديد والمنجنيز

أملاح الحديد والنجنيز توجد عادة في الشكل المذاب في مياه الآبار والخزانات غير المهواة. عند تعرض المياه المحتوية على أملاح الحديد والمنجنيز المذابة إلى الهواء الجوي فإنها تتحول إلى الأملاح غير المذابة وتتحول من المركبات غير الملوثة إلى المركبات الملوثة ذات اللون الطوبي الأحمر عالية التكافؤ (من الحديدوز إلى الحديديك). أملاح الحديد والمنجنيز تسبب لطعاً على الملابس عند غسيلها بالمياه المحتوي على تلك الأملاح غير المذابة كما أنها تعطي الماء المذاق المعدني واللون الطوبي الأحمر المنفر.

في حالة وجود هذه الأملاح بكميات صغيرة فإنه يمكن إزالتها أثناء التهوية حيث يمكن أكسدة الحديدوز إلى الحديديك ولكن أملاح المنجنيز ثنائية التكافؤ المذابة يمكن تحويلها إلى الشكل ثلاثي التكافؤ غير المذاب باستخدام الكيماويات مثل الكلور عند رقم هيدروجيني أعلى من 9 أو باستخدام برمنجنات البوتاسيوم عند الرقم الهيدروجيني العادي للمياه حوالي 7. بعد تحويل هذه المركبات إلى الشكل غير المذاب يتم إضافة مواد الترويب وذلك لترويب وترسيب هذه الأملاح ثم الترشيح لإزالتها.

هـ) إضافة الفلور *Fluoridation*

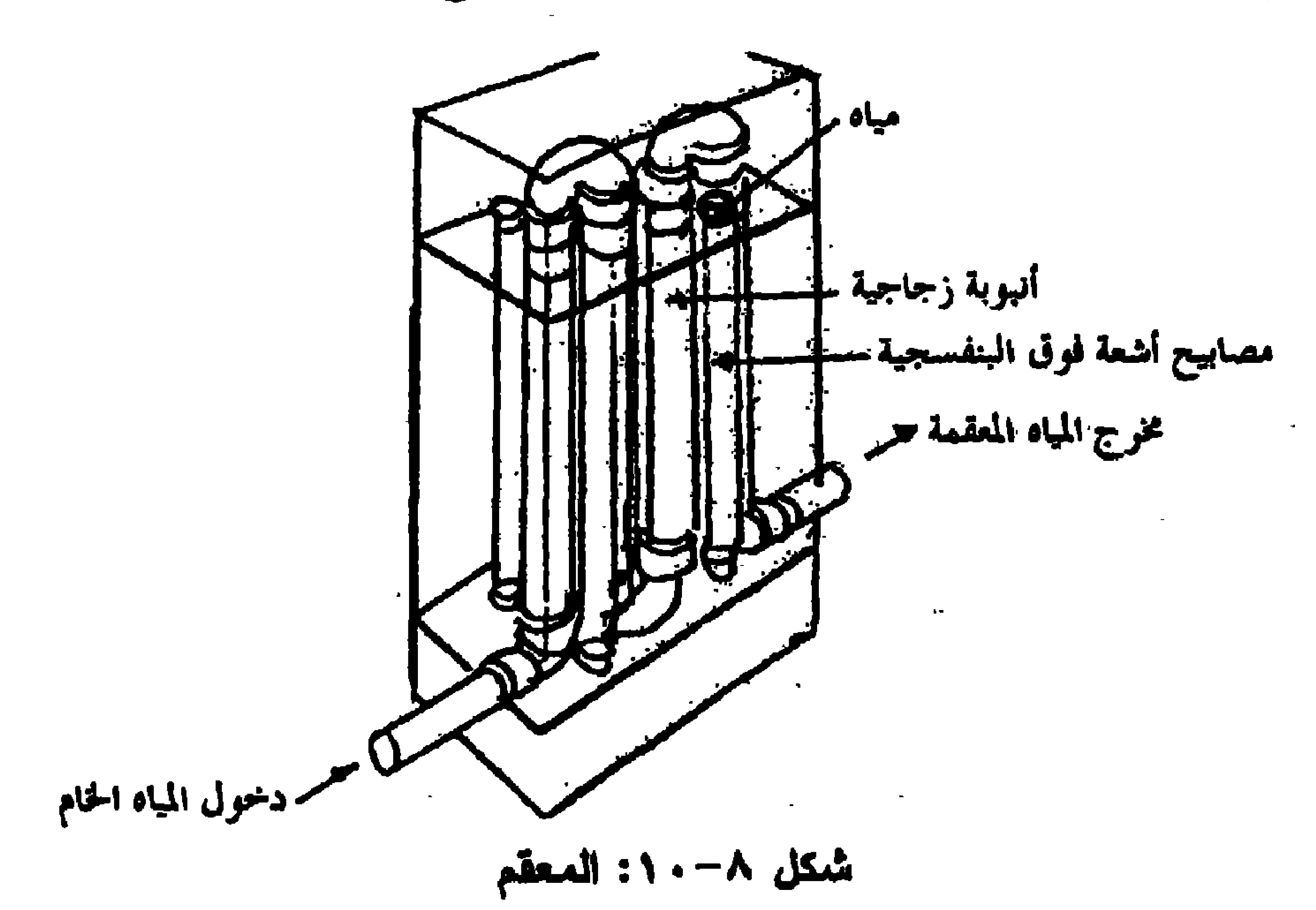
المياه المسطحة يمكن أحياناً أن تحتوي على كميات صغيرة من الفلوريدات. الفلوريدات يمكن أن تضاف إلى المياه لتقوية عظام اللثة والأسنان وخاصة لشرب الأطفال في مرحلة نمو الأسنان حيث يمكن أن يصل التركيز إلى واحد جزء في المليون، وللكبار يمكن أن يكون في حدود 0.3 جزء في المليون وما زاد عن ذلك يسبب تآكلاً وتلويناً للأسنان. المركبات المستخدمة لإضافة الفلور إلى الماء هي فلوريد الصوديوم NaF، سيليكات الصوديوم Na_2SiF_6 ، حامض هيدروفلوروسيليسيلك H_2SiF_6 ...إلخ.

عموماً زيادة تركيز الفلور في الماء عن 1.5 جزء في المليون يعتبر ضاراً.

و) نظام التنقية والتطهير للمياه المنزلية بالأشعة فوق البنفسجية

استخدام الأشعة فوق البنفسجية أصبحت حالياً طريقة عادية لتطهير مياه الشرب في المنازل والمكاتب والمدارس وكافة المنشآت. يحدث تطهير جيد جداً للمياه عند استخدام الأشعة فوق البنفسجية بالكثافة الكافية لإشعاع طبقة رقيقة من الماء. وحدة التطهير بالأشعة فوق البنفسجية يتم إنشاؤها قبل نقطة الاستخدام مباشرة.

النظام العادي للتطهير بالأشعة فوق البنفسجية موضح في الشكل (٨-١٠).



شكل ٨-١٠: المعقم

وهو عادة يحتوي على الآتي:

- شمعة الترشيح.
- غرفة الكربون المنشط.
- غرفة التطهير بالأشعة فوق البنفسجية.

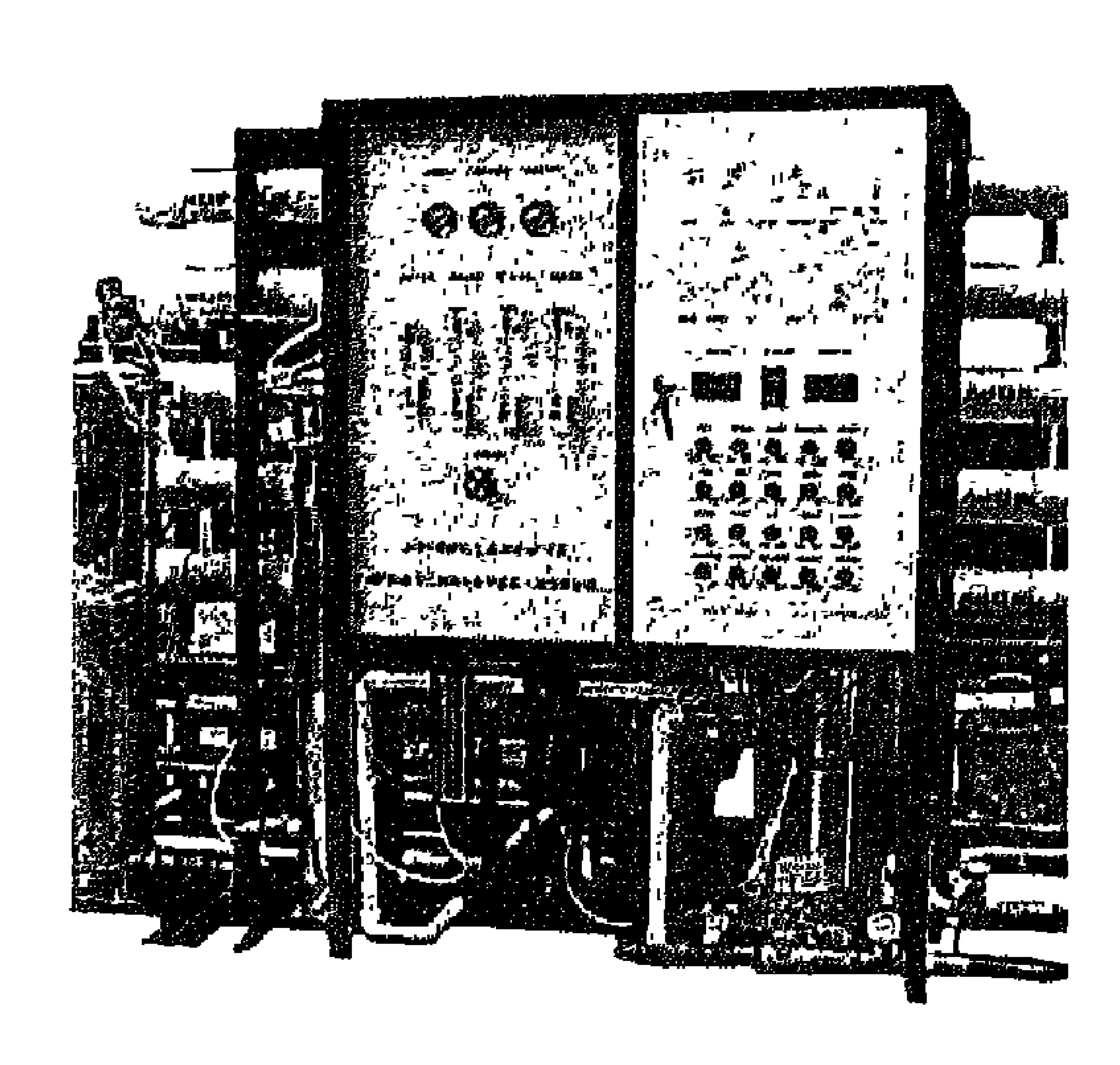
يتم أولاً مرور المياه خلال شمعة المرشح، والذي يحتوي على عدة طبقات من نظام الترشيح لحجز الملوثات الطبيعية الموجودة في الماء. يلي ذلك مرور المياه خلال غرفة الكربون المنشط حيث تزال الرائحة واللون والملوثات العضوية والغازات المذابة. وأخيراً يتم تعريضه إلى غرفة الأشعة فوق البنفسجية حيث يتم قتل الكائنات الحية الدقيقة.

معدل تدفق المياه يتم التحكم فيه خلال أنبوب على شكل حـرف U لـضمان الـتطهير التام.

يتم رصد التنقية باستخدام نظام رصد إلكتروني.

٩

إعذاب المياه الخمضاء والمالحة



Desalination of Brackish & Saline Waters

المياه المحتوية على تركيزات عالية من الأملاح المذابة تسمى المياه الخمضاء. المياه الخمضاء لها مذاق مميز وهو المذاق المالح، لذلك فإنها تكون غير مناسبة للشرب. طبقاً لتركيز المواد الصلبة المذابة، فإن المياه يمكن تقسيمها كالآتي:

- المياه العذبة، وهي المياه ذات تركيز الأملاح المذابة أقل من 1000 جزء في المليون.
- المياه الخمضاء، وهي المياه حيث تركيز الأملاح المذابة ما بين 10,000 إلى أقل من 35,000 جزء في المليون.
- مياه البحر، وهي المياه ذات الملوحة أعلى من 35,000 جزء في المليون.

عملية إزالة المواد الصلبة المذابة NaCl من الماء تعرف بـ"عملية الإعذاب". من المعروف حقيقة أن معدل الزيادة في استهلاك المياه بسبب الزيادة السكانية وزيادة الأنشطة التنموية فإن الحاجة إلى المياه العذبة ستكون في زيادة مستمرة يوماً بعد يوم، ونظراً لأن مصادر الموارد المائية العذبة محدودة فإن مشكلة وفرة المياه ستكون بإعذاب المياه المالحة وتحويلها إلى مياه صالحة للشرب والاستخدام المنزلي وذلك بإزالة ملوحتها.

إزالة الملوحة عملية مكلفة ولكن هذا البديل لا يمكن الاستغناء عنه وخاصة عند عدم وجود مصادر المياه العذبة في أماكن معينة بالكم المطلوب حيث نقل المياه يمكن أن يكون مكلفاً أكثر من إعذاب المياه المالحة.

الطرق العامة لإعذاب مياه البحر يمكن إيجازها فيما يلي:

١. الإعذاب بالتبخير والتقطير Evaporation & Distillation.

٢. طريقة الفرز الكهربي Electrodialysis Method.

٣. طريقة التناضح العكسي Reverse Osmosis.

١.٩ الإعذاب بالتبخير والتقطير

تحويل المياه المالحة إلى مياه عذبة بالتقطير ليس اكتشافاً جديداً حيث استخدم البحارة اليونان هذه الطريقة منذ أكثر من ألفي عام لإنتاج المياه العذبة من مياه البحر لغليان الماء ثم تكثيف البخار. وفي الطرق الحديثة تستخدم نفس النظرية حيث يتم غليان الماء في

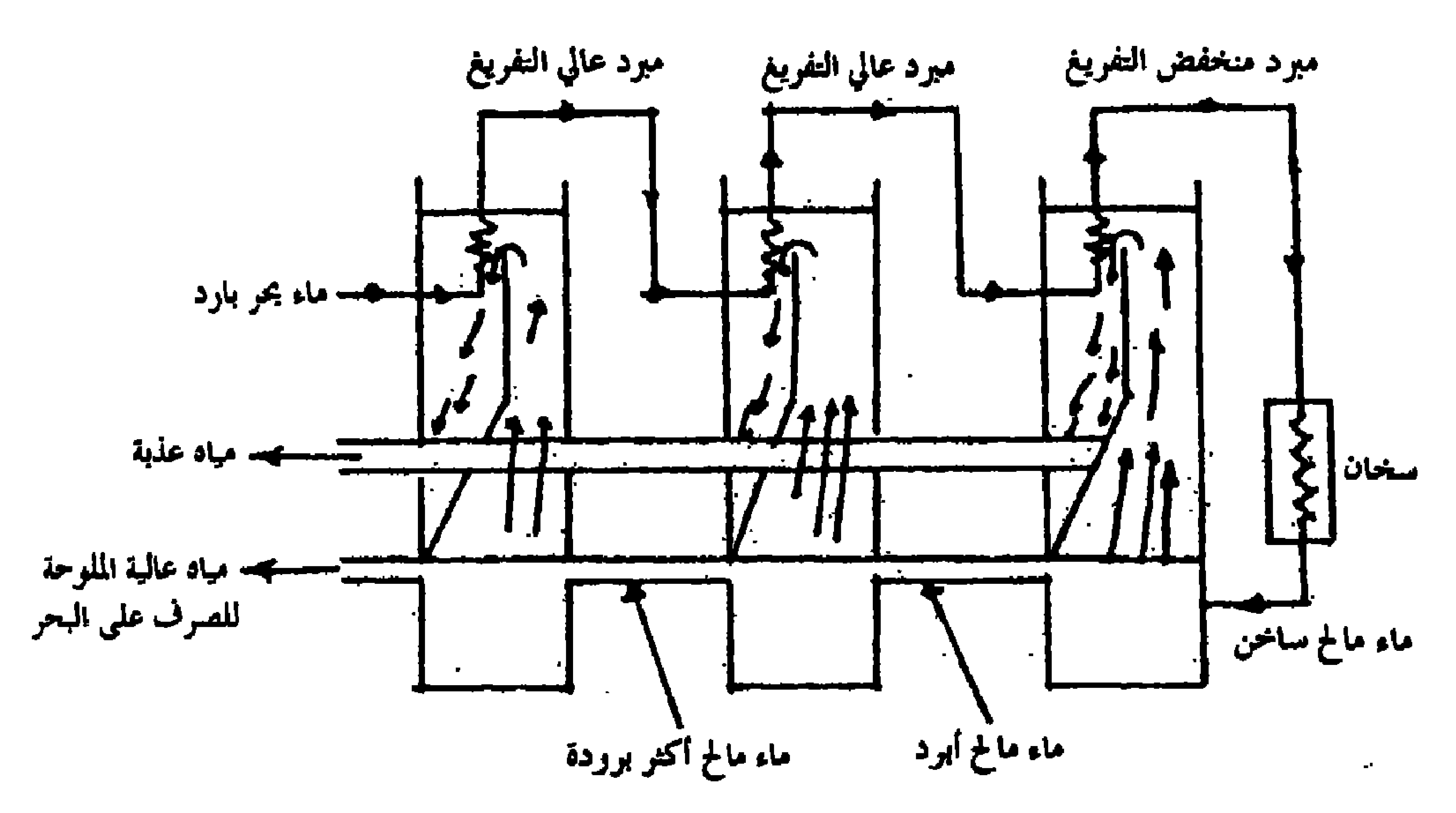
مبخرات ضخمة Evaporators، حيث يتم تكثيف البخار لإنتاج مياه عذبة. الماء المنتج يكون قريباً من النقاء ويمكن استخدامه في الصناعة وباقي الاحتياجات.

المبخر الحديث للمياه المالحة يعمل بمبدأ المقطر Still، ولكنه أكثر كفاءة. في أبسط أشكاله، يتكون المبخر من صندوق معدني الذي يتم فيه تسخين الماء المالح بواسطة مجموعة من المواسير الحاملة للبخار الساخن جداً. تمر الحرارة من البخار خلال حوائط المواسير حيث تغلي المياه المالحة. المياه المالحة عند الغليان تتبخر وهذا البخار يتم توجيهه إلى صندوق آخر، حيث مجموعة أخرى من المواسير مملوءة بالمياه المالحة حيث يتكثف البخار إلى مياه عذبة نقية. الحرارة الآتية من البخار أثناء عملية التبريد، تعمل على رفع درجة حرارة الماء المالح والذي يتم عندئذ إرساله إلى المبخر. استخدمت هذه الطريقة ومازالت في البحار بواسطة البحارة. وهذا النوع من المبخرات يسمى المبخرات البحرية Marine Evaporators ولكن يعاني من مشكلة الترسيبات القشرية Scaling ولكن هذه المشكلة تم علاجها في المبخرات الحديثة حيث يتم معالجة المياه المالحة قبل تبخيرها وأحياناً يتم تبطين أنابيب المبخر بمادة كيماوية تسمى تيفلون TeFlon، والتي تعطي كفاءة أعلى في الانتقال الحراري حيث تغلي المياه بسرعة أعلى والقشور لا تلتصق بشدة على سطح المعدن.

وقد أفادت الأبحاث في خفض تكلفة إعذاب المياه المالحة وذلك بتطوير طرق جديدة لخفض التكلفة، حيث أمكن استخدام نفس الحرارة ثانياً ثم ثانياً، أو بغلي الماء عند ضغوط منخفضة.

الماء يمكن أن يغلي عند درجة حرارة منخفضة وذلك عند خفض الضغط. لذلك فإن الماء المالح الساخن يمكن تبخيره إلى حد معين عند ضغط معين، الماء المالح الذي يترك عندئذ، يمكن كذلك تبخيره عند ضغط أكثر انخفاضاً وهكذا. هذا المبدأ يستخدم في المبخرات متعددة المراحل Multistage Evaporators، حيث تدفع المياه لتتبخر وتتكثف ثانياً وثانياً في مراحل مختلفة. هذه المبخرات الحديثة تفقد قليلاً جداً من الطاقة الحرارية. فهي تستخدمها ثانياً وثانياً وذلك من خلال مراحل المبخر، حتى تكون درجة الحرارة منخفضة جداً وغير مفيدة. تلك التقنيات قد أدت إلى تحسين في الكفاءة بمعدل 16 ضعفاً.

المبخر متعدد المراحل لإنتاج المياه العذبة من المياه المالحة مخطط الشكل (٩-١).



شكل ٩-١: المبخر متعدد المراحل

في هذا المبخر، الاستخدام المفيد هو بمكثف التفريغ Condenser Vacuum وذلك يجعل كل العملية تتم عند درجات حرارة منخفضة، وقريباً أو أقل من الضغط الجوي. بتقسيم العملية إلى مراحل، فإن الماء المالح الساخن Heated يمكن أن يتبخر منه بعض من الماء، والذي يتكثف في غرفة تالية. الماء المالح الأكثر برودة يتم توجيهه إلى غرفة أخرى، لا يزال الضغط أقل وبذا مسبباً تبخير بعض منه والذي يتكثف كذلك ويتم تجميده. العملية يتم تكرارها حتى يكون التفريغ عالياً إلى حد الجدوى العملية، وكل التبخير الممكن قد حدث. أخيراً، عندما تكون المياه المالحة Brine عالية التركيز مع انخفاض درجة الحرارة والضغط حيث لا يمكن تبخير المياه وأن الحرارة المتبقية لا يمكن استخلاصها، عندئذ يتم قذف تلك المياه في البحر. فقط هذه الحرارة التي تفقد في هذه الطريقة.

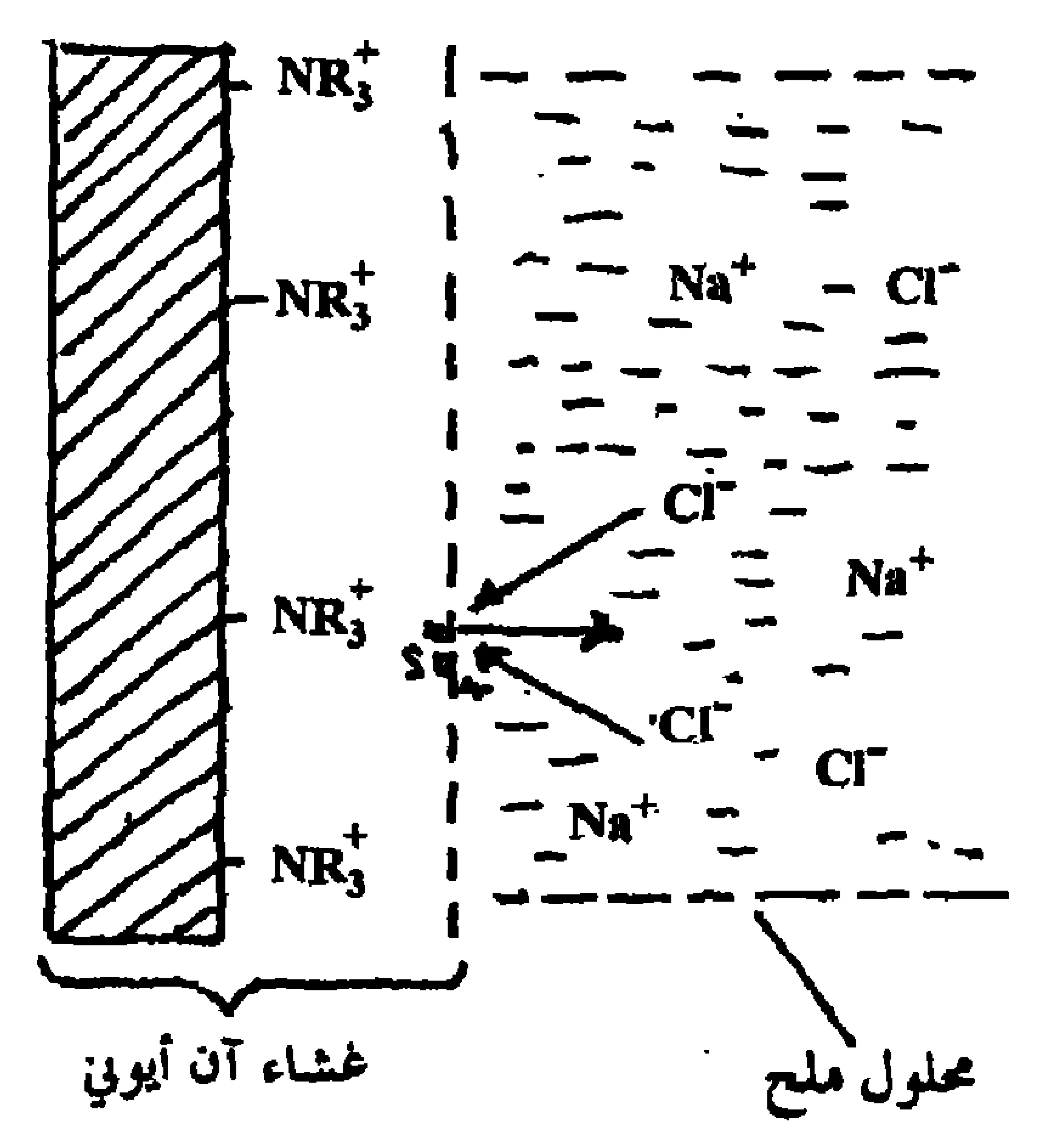
حدث تطوير مهم في هذا المجال، عند وجود الأفكار نحو التبخير الوميضي Flash Evaporators والمبخرات الوميضية المتعددة Multi Flash. المبخر الوميضي يعني ببساطة التأثير الناتج عند التبريد المفاجئ للمياه المالحة الساخنة تحت ضغط أقل. في هذه الطريقة، تتبخر المياه فجأة مثل الوميض ودرجة الحرارة الحقيقية للغليان لا يتم الوصول إليها. أحد أشكال المبخر الوميضي يتكون من رش المياه المالحة الساخنة تحت ضغط خلال نافورة

Nozzle في غرفة تكون تحت ضغط منخفض وتكون أبرد. التغير المفاجئ ينتج أداء الوميض حيث يتبخر الماء في الحال. البخار المنتج يرسل إلى المكثف لإنتاج المياه النقية. يحدث هذا في كل مرحلة في المبخر الوميضي متعدد المراحل Multistage Flash Evaporator.

٢.٩ طريقة الفرز الكهربي Electrodialysis

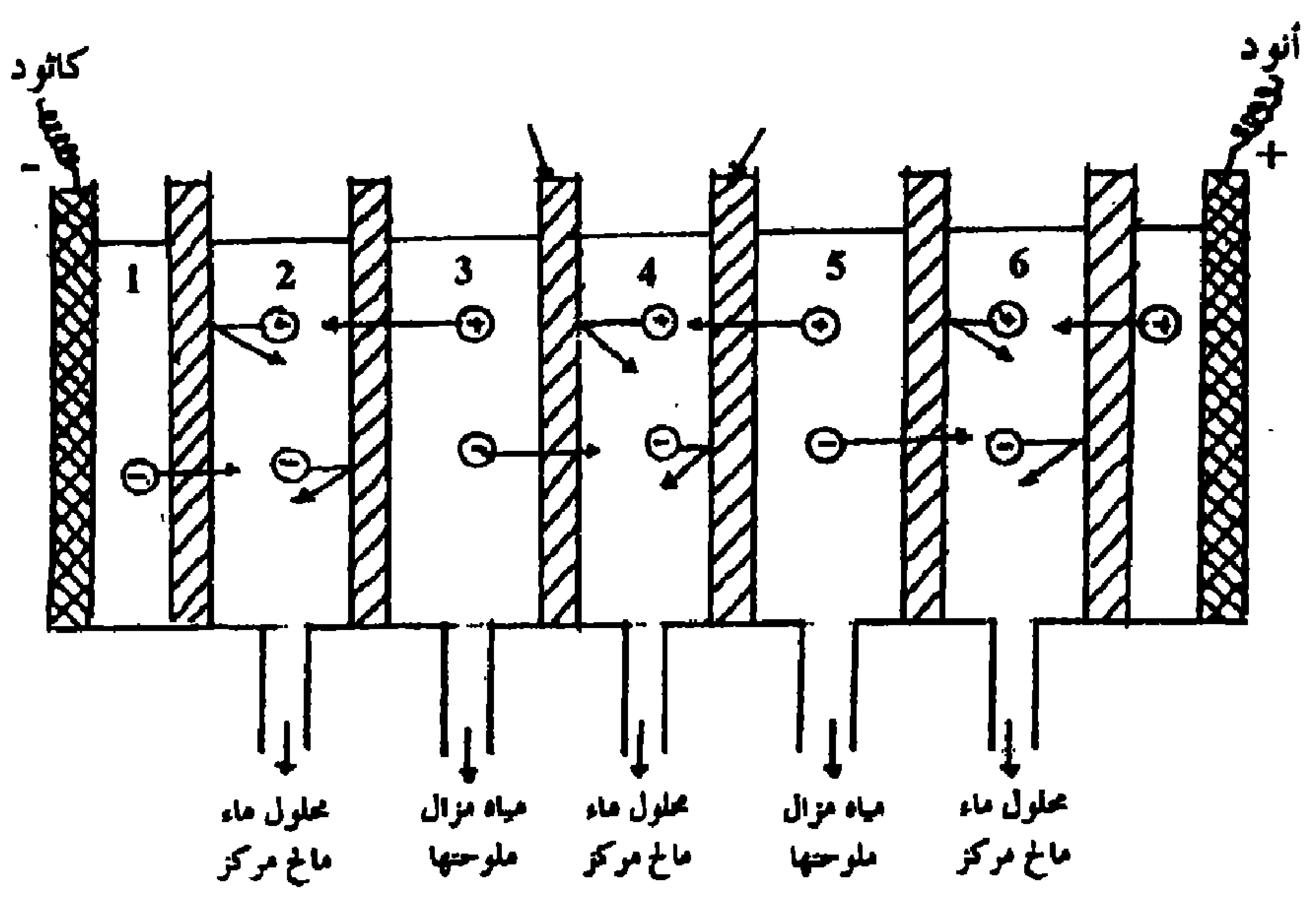
طريقة الفرز الكهربي هي من الطرق المهمة لإعذاب المياه المالحة. هذه الطريقة بنيت على أساس تقنية الإزالة للأيونات عند درجة حرارة الغرفة. هذا مبني على أساس أن الأيونات الموجودة في المياه المالحة تتحرك نحو الأقطاب موجبة الشحنة خلال أغشية ذات مرور تفضيلي للأيونات تحت تأثير المجال الكهربي.

مخطط لغشاء التبادل الآن أيوني موضح في الشكل (٩-٢).



شكل ٩-٢: مخطط لغشاء التبادل الآن أيوني

خلية الديلزة الكهربية تتكون من أغشية تبادلية قادرة على نفاد الكاتأيونات والآن أيونات أي الأغشية التي تسمح بمرور إما الأيونات الموجبة وإما السالبة ولكن ليس كلتيهما. في غشاء المبادل الآن أيوني يتم تبادل الآن أيونات بأيونات Cl^- في المحلول ولكن الغشاء لا يكون نفاذاً لأيونات Na^+ حيث دفعه بواسطة الشحنات الموجبة الثابتة داخل الغشاء (شكل ٩-٣).



شكل ٩-٣: مخطط للفرز الكهربي حيث الخلية من الأغشية النفاذة للأيونات وللكاتأيونات

في خلية الفرز الكهربي يوضع الكاثود قريباً من الغشاء النفاذ للكاتأيونات والآنود يوضع قريباً من الغشاء النفاذ للكاتأيونات. عند استخدام تيار كهربي قوي لمحلول المياه المالحة. فإن أيونات الصوديوم Na^+ تبدأ في التحرك نحو الكاثود وأيونات الكلوريد Cl^- تبدأ في التحرك نحو الأنود خلال الأغشية. نتيجة لذلك تركيز الأيونات ينخفض في الغرف 3، 5 ويزداد في الغرف 2، 4، 6 كما هو موضح في الشكل (٩-١). المياه المزال ملوحتها والخالية من الأيونات يتم جمعها بينما المياه المركزة في الغرف 1، 3، 5 ...إلخ يتم استبدالها من وقت إلى آخر بالدفعة التالية من المياه المالحة.

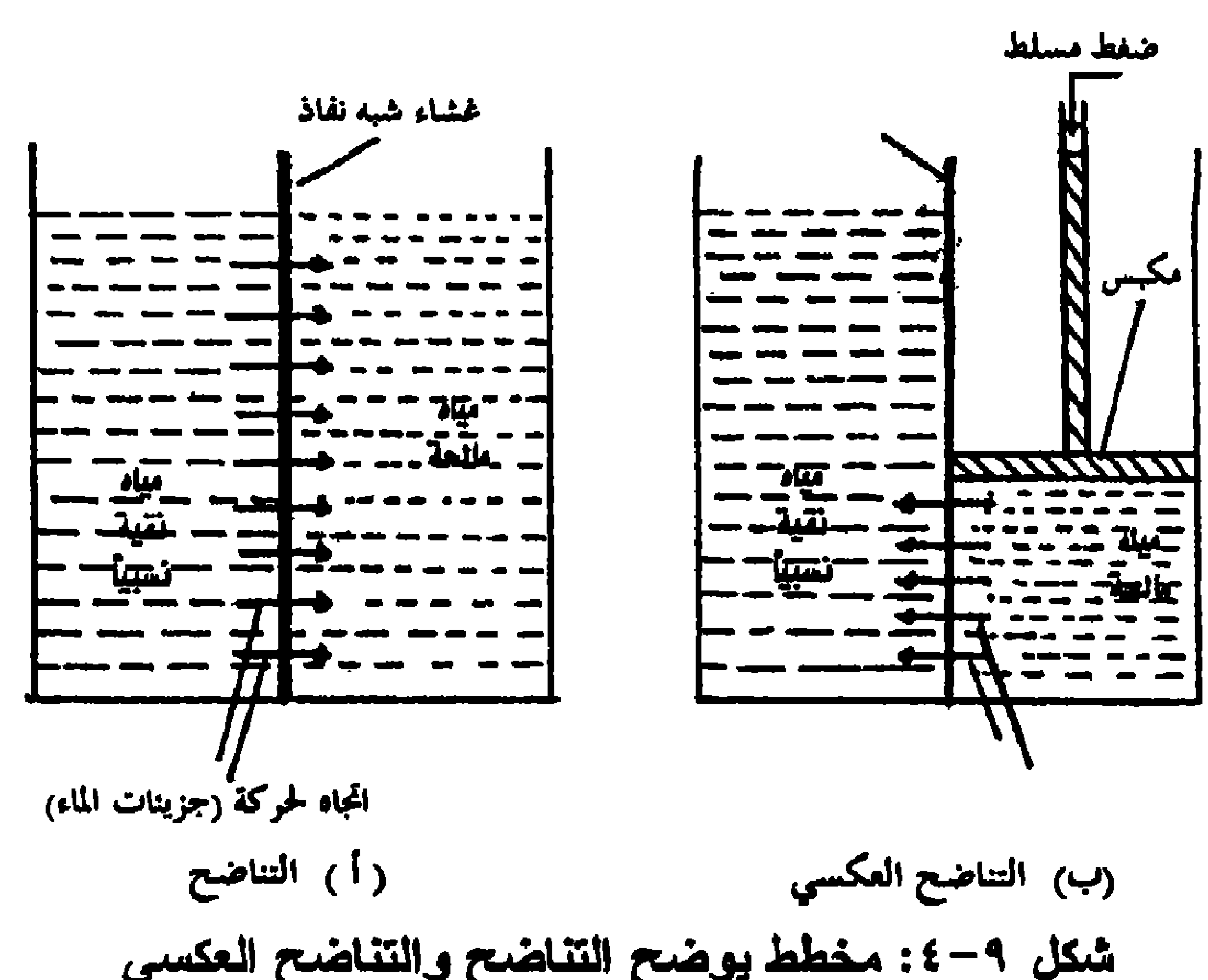
وتتميز طريقة الديلزة أو الفرز الكهربي بالآتي:

- هذه الطريقة مناسبة عندما يكون المطلوب مياهاً ليست عالية النقاء.
- هذا بالإضافة إلى الجهاز المستخدم مدمج وسهل التشغيل.
- كما أن تكاليف الإنشاء اقتصادية.

٩-٣ التناضح العكسي Reverses Osmosis

عند عزل محلولين لهما تركيزات مختلفة بواسطة غشاء شبه نفاذ، فإنه يحدث تدفق لأيونات المذيب من منطقة التركيز المنخفض إلى التركيز العالي، حيث يصبح التركيز

متساوياً على كلا الجانبين. هذه الظاهرة تسمى Osmosis أي "التناضح أو التنافذ الأسموزي". التناضح الأسموزي عندئذ يكون حركة جزئيات الماء من الماء النقي إلى جانب المحلول. يمكن كذلك جعل الماء يتدفق في الاتجاه العكسي أي من جانب المحلول نحو الماء النقي وذلك باستخدام الضغط الهيدروستاتيكي Hydrostatic Pressure الذي يزيد عن الضغط الأسموزي، وذلك على جانب المحلول المركز. هذه العملية لتغيير التدفق لجزيئات المذيب باستخدام الضغط الذي يزيد عن الضغط الأسموزي على جانب المحلول تعرف بـ"التناضح العكسي" Reverses Osmosis (شكل (٩-٤).



شكل ٩-٤: مخطط يوضح التناضح والتناضح العكسي

لذلك في التناضح العكسي، يتم فصل الماء من الأملاح المذابة خلال الترشيح الغشائي. هذا يسمى أحياناً "الترشيح العالي" أو "الترشيح الفائق" Hyper Filtration or Super Filter Hon.

إعذاب المياه بعملية التناضح العكسي تشمل استخدام ضغط حوالي 15-40 كجم/سم٢ لمحلول المياه (المياه المالحة/المياه الخمضاء) والذي يدفع مياهها النقية إلى الخارج خلال غشاء شبه نفاذ. المشكلة الرئيسية في التناضح العكسي هو وجود غشاء قوي ليتحمل الضغط العالي المطلوب ويكون في نفس الوقت نفاذاً للمذيب الموجود. الأغشية المصنعة من النيلون

أو أسيتات السيليلوز استخدمت لتحقيق هذه المتطلبات. قريباً استخدمت أغشية مصنوعة من Polymethyl Crylates، من بلمرات البولي آميد.

المميزات

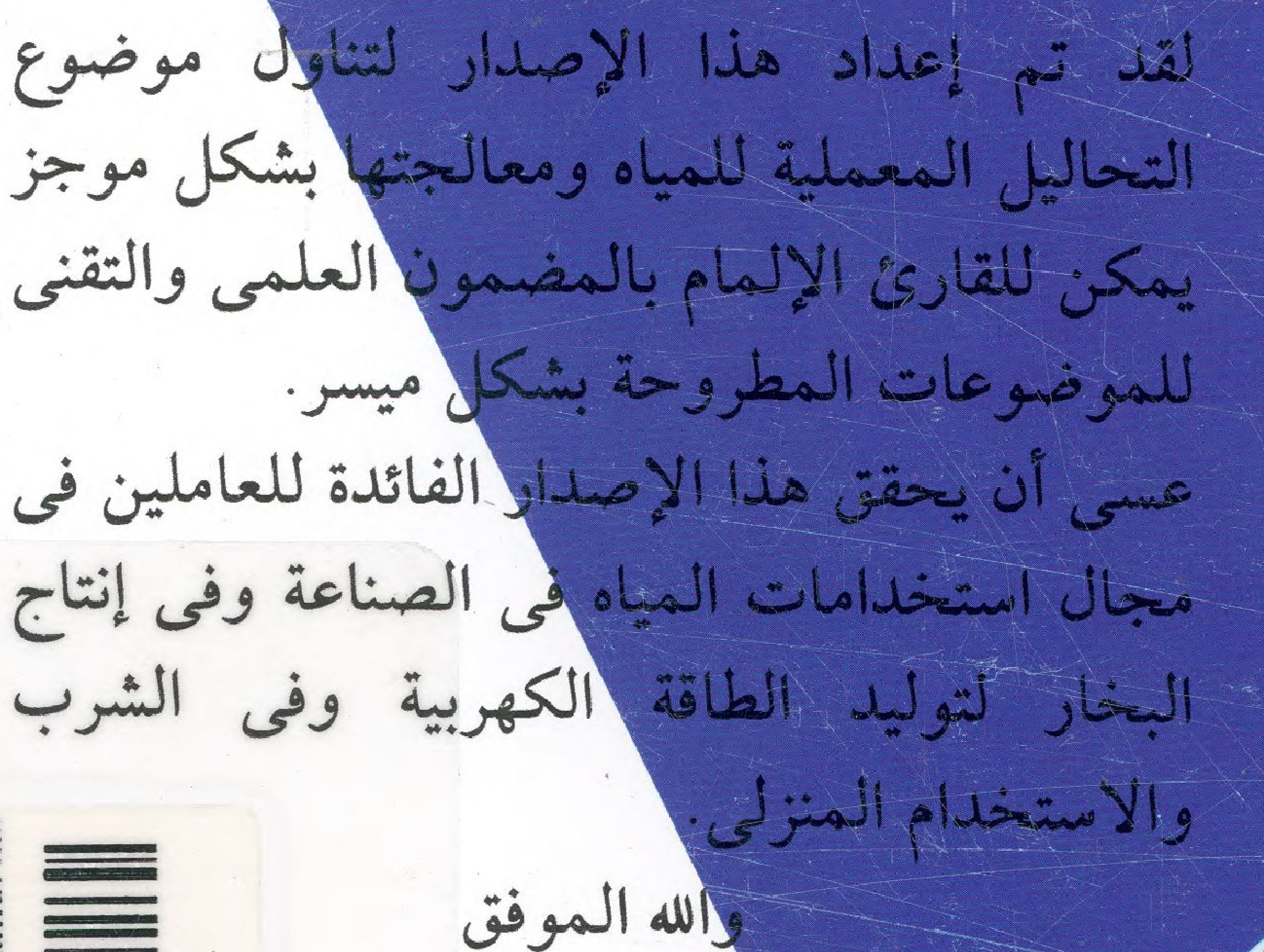
- التنقية بالتناضح العكسي تزيل المواد الأيونات والمواد غير أيونية وكذلك المواد العضوية عالية الوزن الجزيئي.
- الطاقة اللازمة تقل عن عملية التقطير بنسبة 30٪.
- تكاليف الصيانة تشمل أساساً استبدال الأغشية شبه النفاذة، فترة استخدامها مرتفعاً نسبياً حيث قد تصل إلى عامين.

لذلك فإن تنقية المياه بواسطة التناضح العكسي تكتسب أهمية بسبب بساطتها، والاعتماد عليها، وانخفاض التكاليف الرأسمالية.

المراجع

1. Text Book of Engineering Chemistrey. By S.S Dara. S. Chand, New Delhi. 2004. ISBN: 81-219-0539-9.
2. Engineering Chemistry. By Dr. Sunita Rattan Publisher S.K Katria & Sons. 2002. India: ISBN: 80-118-0436-5.

المحتويات



لقد تم إعداد هذا الإصدار لتناول موضوع التحاليل المعملية للمياه ومعالجتها بشكل موجز يمكن للقارئ الإلمام بالمضمون العلمى والتقنى للموضوعات المطروحة بشكل ميسر.

عسى أن يحقق هذا الإصدار الفائدة للعاملين فى مجال استخدامات المياه فى الصناعة وفى إنتاج البخار لتوليد الطاقة الكهربية وفى الشرب والاستخدام المنزلى.

والله الموفق

الغلاف : جمال خليفة



ISBN 977-287-801-1
9 789772 878011

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع
٥٠ شارع الشيخ ريحان - عابدين - القاهرة
☎ ٢٧٩٥٤٢٢٩
www.sbh-egypt.com
e-mail : sbh@link.net